

**ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS
INDUSTRIALES Y DE TELECOMUNICACIÓN**

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA



Trabajo Fin de Grado

**Propiedades ópticas de nano-arcillas
funcionalizadas con erbio.**
(Optical properties of erbium functionalized
nano-clays)

Para acceder al Título de

Graduado/a en Ingeniería Química

Autor: Mar Sierra Saiz-Ezquerro

TÍTULO	Propiedades ópticas de nano-arcillas funcionalizadas con erbio.		
AUTOR	Mar Sierra Saiz-Ezquerro		
DIRECTOR/CODIRECTOR	Ana C. Perdigón Aller, Rosa Martín Rodríguez		
TITULACIÓN	Grado en Ingeniería Química	FECHA	21/06/2021

PLABRAS CLAVE

Arcillas, mica, laponita, erbio, lantánido, luminiscencia, intercambio catiónico, upconversion.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La necesidad de nuevos nanosistemas eficientes para aplicaciones biomédicas en procesos tales como la administración controlada de fármacos seguros, o la bio-imagen ha llevado a los investigadores a diseñar y desarrollar continuamente herramientas y estrategias novedosas para la creación de nuevos materiales. Los minerales de la arcilla son un tipo de nanomateriales 2D que destacan en su aplicación en la industria farmacéutica, siendo utilizados en productos farmacéuticos como excipientes y agentes activos, gracias a su gran capacidad reactiva superficial (intercambio catiónico, alta adsorción, capacidad de hinchamiento) y su biocompatibilidad. En este trabajo se ha llevado a cabo la síntesis de materiales luminiscentes mediante la introducción de un lantánido en una arcilla sintética de alta carga, como la Mica-2, y en una arcilla comercial, la laponita. La laponita es una nano-arcilla con forma de disco y tamaño promedio de 25 nm y ha sido ampliamente utilizada en diversas aplicaciones biomédicas. Asimismo, el uso de micas de alta carga como matriz inorgánica resulta favorable gracias a su gran capacidad de adsorción y a sus propiedades estructurales que permiten generar emisión de luz tras la incorporación de lantánidos trivalentes. En particular, los procesos de *upconversion*, esto es, emisión de luz visible tras excitación en el infrarrojo, permiten la excitación del nanomaterial sin dañar los tejidos, lo que resulta ideal para aplicaciones biomédicas, tanto para imagen, como para el seguimiento de procesos de liberación de fármacos. Por este motivo, el ion lantánido seleccionado es el erbio trivalente, ya que presenta estados excitados en todo el rango infrarrojo, visible y ultravioleta.

RESULTADOS

Tras haber realizado la síntesis de la mica de alta carga y el intercambio catiónico con el ion lantánido erbio, tanto en la laponita, como en la Mica-2, se realizó el estudio de las propiedades físicas de las arcillas de partida y de las arcillas funcionalizadas.

La caracterización estructural de las muestras de partida y funcionalizadas, se realizó a través de diferentes técnicas como difracción de rayos X, termogravimetría y espectrometría de masas. El análisis de las propiedades

ópticas de las arcillas funcionalizadas con el ion lantánido erbio, se realizó a través de técnicas de absorción/reflectancia y luminiscencia y excitación.

CONCLUSIONES

En este trabajo se ha llevado a cabo el estudio de las propiedades ópticas de la estructura laminar de dos arcillas, laponita y Mica-2, intercambiadas con el ion lantánido erbio (Er^{3+}). De los resultados obtenidos en la síntesis y caracterización de las muestras se destacan las siguientes conclusiones:

1. Se ha sintetizado la mica de alta carga, Mica-2, través del método “*NaCl melt*” descrito por M.Park y col.
2. Se ha llevado a cabo el intercambio de los cationes interlaminares (Na^+) de la laponita y de la Mica-2 por el ion lantánido erbio de manera óptima.
3. Se han caracterizado las arcillas de partida, con cationes Na^+ en la interlámina, y de las arcillas funcionalizadas. Se observó la relación entre la carga laminar con la distancia interlaminar, un aumento de la carga supone una mayor atracción entre el catión y las láminas, y, por tanto, una menor distancia interlaminar. Además, también se analizó el grado de hidratación de las arcillas de partida. Se observó una clara dependencia de la carga laminar en el grado de hidratación de la arcilla, siendo menor en la Mica-2 que en la laponita.
4. Se ha llevado a cabo un análisis espectroscópico de las arcillas funcionalizadas a través de diferentes técnicas de caracterización. Se observó que la Mica-2 funcionalizada con Er^{3+} era capaz de emitir luminiscencia upconversion tras su calcinación. Gracias a estas características, la Mica-2 se trata de una matriz ideal para ser explorada como alternativa en aplicaciones biomédicas como la administración de fármacos o de formación de imágenes y diagnóstico.

BIBLIOGRAFÍA

Da Silva, A. F., Moura, D. S., Gouveia-Neto, A. S., Silva, E. A., Bueno, L. A., Costa, E. B., & Azevedo, E. N. (2011). Intense red upconversion fluorescence emission in NIR-excited erbium-ytterbium doped laponite-derived phosphor. *Optics Communications*, 284(19), 4501–4503.

Aguzzi, C., Cerezo, P., Viseras, C., & Caramella, C. (2007). Use of clays as drug delivery systems: Possibilities and limitations. *Applied Clay Science*, 36(1–3), 22–36.

Article, R. (2015). Biomedical Applications of Cationic Clay Minerals RSC Advances Different types of cationic clay minerals and their applications in various biological systems.

Binnemans, K. (2009). Lanthanide-based luminescent hybrid materials. *Chemical Reviews*, 109(9), 4283–4374.

Park, M., Lee, D. H., Choi, C. L., Kim, S. S., Kim, K. S., & Choi, J. (2002). *Pure Na-4-mica: Synthesis and Characterization*. 14, 2582–2589

TÍTULO	Optical properties of erbium functionalized nano-clays.		
AUTOR	Mar Sierra Saiz-Ezquerria		
DIRECTOR/CODIRECTOR	Ana C. Perdigón Aller, Rosa Martín Rodríguez		
TITULACIÓN	<i>Grado en Ingeniería Química</i>	FECHA	21/06/2021

KEYWORDS

Clays, mica, laponite, erbium, lanthanide, luminescence, cation exchange.

SCOPE

The need for new efficient nanosystems for biomedical applications in processes such as the controlled administration of safe drugs, or bio-imaging has led researchers to continuously design and develop novel tools and strategies for the creation of new materials. Clay minerals are a type of 2D nanomaterials that stand out in their application in the pharmaceutical industry, being used in pharmaceutical products as excipients and active agents, thanks to their great surface reactive capacity (cation exchange, high adsorption, swelling capacity) and their biocompatibility. In this work, the synthesis of luminescent materials has been carried out by introducing a lanthanide in a high load synthetic clay, such as Mica-2, and in a commercial clay, laponite. Laponite is a disc-shaped nano-clay with an average size of 25 nm and has been widely used in various biomedical applications. Likewise, the use of highly charged micas as inorganic matrix is favorable thanks to its great adsorption capacity and its structural properties that allow the generation of light emission after the incorporation of trivalent lanthanides. In particular, upconversion processes, that is, emission of visible light after excitation in the infrared, allow the excitation of the nanomaterial without damaging the tissues, which is ideal for biomedical applications, both for imaging and for monitoring processes of drug release. For this reason, the lanthanide ion selected is trivalent erbium, since it has excited states throughout the infrared, visible and ultraviolet range.

RESULTS

After the synthesis of the highly charged mica and the cation exchange with the erbium lanthanide ion, both in the laponite and in the Mica-2, the study of the physical properties of the starting clays and of the functionalized clays was carried out.

The structural characterization of the starting and functionalized samples was performed through different techniques such as X-ray diffraction, thermogravimetry and mass spectrometry. The analysis of the optical properties of clays functionalized with the erbium lanthanide ion was carried out through absorption / reflectance and luminescence and excitation techniques.

CONCLUSIONS

In this work, the study of the optical properties of the laminar structure of two clays, laponite and Mica-2, exchanged with the lanthanide erbium ion (Er^{3+}) was carried out. From the results obtained in the synthesis and characterization of the samples, the following conclusions stand out:

1. The high charge mica, Mica-2, has been synthesized through the "NaCl melt" method described by M. Park et al.
2. The interlaminar cations (Na^+) of laponite and Mica-2 have been exchanged for the erbium lanthanide ion in an optimal way.
3. The starting clays have been characterized, with Na^+ cations in the interlayer, and the functionalized clays. The relationship between the laminar charge with the interlaminar distance was observed, an increase in the charge implies a greater attraction between the cation and the sheets, and, therefore, a smaller interlaminar distance. In addition, the degree of hydration of the starting clays was also analyzed. A clear dependence of the laminar load on the degree of hydration of the clay was observed, being less in Mica-2 than in laponite.
4. A spectroscopic analysis of the functionalized clays has been carried out through different characterization techniques. And it was observed that erbium-functionalized Mica-2 was capable of emitting upconversion luminescence after calcination. Thanks to these characteristics, Mica-2 is an ideal matrix to be explored as an alternative in biomedical applications such as drug administration or imaging and diagnosis.

REFERENCES

- DA SILVA, A. F., MOURA, D. S., GOUVEIA-NETO, A. S., SILVA, E. A., BUENO, L. A., COSTA, E. B., & AZEVEDO, E. N. (2011). Intense red upconversion fluorescence emission in NIR-excited erbium-ytterbium doped laponite-derived phosphor. *Optics Communications*, 284(19), 4501–4503.
- AGUZZI, C., CEREZO, P., VISERAS, C., & CARAMELLA, C. (2007). use of clays as drug delivery systems: Possibilities and limitations. *Applied Clay Science*, 36(1–3), 22–36.
- ARTICLE, R. (2015). Biomedical Applications of Cationic Clay Minerals RSC Advances Different types of cationic clay minerals and their applications in various biological systems.
- BINNEMANS, K. (2009). Lanthanide-based luminescent hybrid materials. *Chemical Reviews*, 109(9), 4283–4374.
- PARK, M., LEE, D. H., CHOI, C. L., KIM, S. S., KIM, K. S., & CHOI, J. (2002). *Pure Na-4-mica: Synthesis and Characterization*. 14, 2582–2589.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Antecedentes	1
1.2 Objetivos	6
1.3 Estructura de las arcillas laminares	7
1.3.1 Laponita	9
1.3.2 Micas de alta carga	11
1.4 Propiedades ópticas de los lantánidos e interpretación de los espectros del Er^{3+}	11
2. METODOLOGÍA Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	13
2.1 Metodología	13
2.1.1 Reactivos	13
2.1.2 Síntesis de mica de alta carga	13
2.1.3 Intercambio de cationes interlaminares	15
2.2 Técnicas de Caracterización	17
2.2.1 Caracterización estructural	17
2.2.2 Propiedades ópticas	22
3. RESULTADOS	26
3.1 Síntesis de micas de alta carga	26
3.1.1 Caracterización estructural	26
3.2 Intercambio de cationes interlaminares	32
3.2.1 Caracterización estructural	32
3.2.2 Análisis de propiedades ópticas	36
4. CONCLUSIONES	40
5. BIBLIOGRAFÍA	42

LISTA DE ACRÓNIMOS

CIC: Capacidad de Intercambio Catiónico

TR³⁺: Iones de Tierras Raras

DRX: Difracción de Rayos X

ATG: Análisis termogravimétrico

DSC: Calorimetría de barrido diferencial

EM: Espectrometría de masas

LISTADO DE TABLAS

Tabla 1. Clasificación de los silicatos laminares 2:1 según la carga.	9
Tabla 2. Datos de los reactivos utilizados para el estudio de las arcillas.	13
Tabla 3. Cantidades de reactivo para la síntesis de mica 2.	14
Tabla 4. Cantidades de nitrato de erbio para el intercambio catiónico.	15
Tabla 5. Cantidades obtenidas de las arcillas funcionalizadas con Erbio.	17
Tabla 6. Posiciones 2θ , espaciado basal y espacio interlaminar de las fases hidratadas de las dos arcillas.	28
Tabla 7. Porcentaje de pérdida de masa de las muestras de partida en dos rangos de temperatura y número de moléculas de agua adheridas al catión interlaminar.	31
Tabla 8. Valores de 2θ , del espacio basal (d) y del espacio interlaminar (di) de las muestras funcionalizadas con erbio.	33
Tabla 9. Porcentaje de pérdida de masa de las muestras funcionalizadas en dos rangos de temperatura y número de moléculas de agua adheridas al catión interlaminar.	36
Tabla 10. Longitud de onda (nm) y número de onda (cm^{-1}) correspondientes a cada transición responsable de la luminiscencia del Er^{3+}	38

LISTADO DE FIGURAS

Figura 1. Estructura laminar de la capa octaédrica.	7
Figura 2. Estructura laminar de la capa tetraédrica.	8
Figura 3. Estructuras TO (izq.) y TOT (dcha.) entre capas tetraédricas y octaédricas.	8
Figura 4. Celda unidad de la laponita con estructura TOT característica de una esmectita trioctaédrica.	10
Figura 5. Comparación del tamaño de cristal de la laponita con otras arcillas naturales.	11
Figura 6. Diagrama de Dieke.	12
Figura 7. Horno de cámara de alta temperatura RHF 15000 de la compañía Carbolite Gero.	14
Figura 8. Mecanismo de difracción según la ecuación de Bragg.	18

Figura 9. Equipo termogravimétrico conectado en serie a un espectrómetro de masas.	22
Figura 10. Espectrofotómetro Cary 6000i empleado para obtener las medidas de reflectancia. a) Esquema de la esfera integradora interna b) Esquema de la luz difundida por la muestra en una medida de reflectancia	24
Figura 11. Representación esquemática de los procesos de UC más importantes. a) GSA/ESA, b) GSA/ETU, c) Luminiscencia cooperativa, d) Sensibilización cooperativa. .	25
Figura 12. izq.) Fluorímetro FLS 920 de Edinburgh Instruments de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Cantabria. Dcha.) Esquema del funcionamiento del fluorímetro Edinburgh Instrument FLS 920.....	25
Figura 13. Difractograma de rayos X de las arcillas con Na en la interlámina.	27
Figura 14. Representación gráfica del espaciado interlaminar (d_i), del espaciado basal (d) y del espesor de la lámina (e) de las muestras.	28
Figura 15. Análisis ATG (a) y b)) y EM (c) y d)) de las muestras.	29
Figura 16. Difractogramas de Rayos X de las muestras originales y funcionalizadas con Er. a) y b) Mica-2, c) y d) Laponita.	32
Figura 17. Análisis ATG y DCS (a) y b)) y EM (c) y d)) de las muestras.	34
Figura 18. Espectros de reflectancia de las muestras de Laponita y Mica-2 funcionalizadas con erbio (Er^{3+}).	37
Figura 19. Espectro de emisión upconversion de la Mica-2 funcionalizada con erbio calcinada a 400°C excitando a 975 nm.....	40

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Antecedentes

Las propiedades fotoluminiscentes de los compuestos de tierras raras o lantánidos, han despertado el interés de los investigadores durante décadas. Los iones trivalentes de tierras raras (TR^{3+}) se caracterizan por un llenado gradual de los orbitales $4f$. Una de las características más interesantes de estos compuestos TR^{3+} es su fotoluminiscencia. Su emisión en forma de línea fina da como resultado una alta pureza de color en la luz emitida. El color o la longitud de onda de emisión depende del ion lantánido, principalmente, y es casi independiente del medio que le rodee.¹ Además, los procesos *upconversion*, en los que se genera luz visible a partir de excitación en el infrarrojo, presentan numerosas aplicaciones en biomedicina.²

El lantánido seleccionado como objeto de estudio en este proyecto y que se empleará para funcionalizar la matriz inorgánica es el ion erbio trivalente (Er^{3+}). Presenta propiedades ópticas interesantes, ya que posee un espectro de absorción característico y emisión en el rango infrarrojo, visible, y ultravioleta, en particular con transiciones energéticas desde 1500 nm (6000cm^{-1}). Además, es el ion más empleado en el desarrollo de materiales *upconversion*.

En la actualidad, los complejos de lantánidos luminiscentes y en particular los materiales con emisión *upconversion* basados en Er^{3+} han resultado eficientes en diversas aplicaciones tales como iluminación, sensores, energía solar, bioimagen, tintas de seguridad. Esto se debe a sus propiedades foto-físicas caracterizadas por un gran desplazamiento de Stokes, una larga vida útil y una emisión nítida del espectro, derivadas de las transiciones f-f sensibilizadas.²

En particular, los marcadores fluorescentes se han utilizado ampliamente en estudios de biología molecular o en el diagnóstico de células cancerosas, ya que se trata de técnicas no destructivas que permiten tanto el análisis de las interacciones celulares como el estudio de diversos mecanismos moleculares. Sin embargo, los

marcadores fluorescentes tradicionales, como por ejemplo los tintes orgánicos o las nanopartículas de semiconductor generalmente tienen una vida útil corta y una toxicidad potencial para las células. Una alternativa prometedora para superar estas limitaciones son los complejos de lantánidos, pero hay que tener en cuenta que su aplicación se encuentra limitada por la estabilidad fotoquímica, estabilidad de dispersión en agua y potencial toxicidad.³

La utilización de complejos lantánidos está teniendo éxito en la industria terapéutica, especialmente en el seguimiento de la administración de fármacos, la quimioterapia y la terapia fotodinámica. La luminiscencia del lantánido permite evaluar en tiempo real la absorción, distribución, localización celular y eliminación del fármaco.⁴ Además, el desarrollo de complejos de lantánidos basados en silicatos laminares o arcillas, presenta también un alto potencial para otras aplicaciones tales como amplificadores ópticos, LEDs o guías de onda ópticas.¹

Hasta ahora, para el desarrollo de este tipo de materiales luminiscentes se han utilizado distintas clases de materiales como matrices, entre las que se incluyen las zeolitas, los líquidos iónicos, las arcillas, etc. Dentro del grupo de las arcillas naturales, la montmorillonita, la caolinita, la atapulgita o la hectorita se han utilizado para preparar materiales luminiscentes, ya sea intercalando complejos lantánidos entre las capas de la arcilla o adsorbiéndolos en su superficie a través de enlaces covalentes. Estos materiales funcionales se caracterizan por poseer tanto las propiedades ópticas únicas de los complejos lantánidos, como las ventajas de las matrices como son una buena estabilidad, transferencia óptica, tamaño, morfología ajustable, funcionalidad de superficie fácil, etc.⁵ Además, la inclusión de un complejo de lantánidos en una matriz híbrida mejora significativamente su estabilidad térmica y fotoquímica.¹

Los minerales de arcilla son materiales utilizados ampliamente en productos farmacéuticos como excipientes y agentes activos. En los últimos años, se han propuesto las arcillas como materiales eficaces para modular la administración de fármacos, basándose en su elevada capacidad de retención, así como en sus propiedades de

hinchamiento y coloidales. Principalmente, las arcillas se emplean con la finalidad de retrasar y/o dirigir la liberación del fármaco, o incluso para mejora su disolución. Asimismo, previenen o reducen efectos secundarios tales como el enmascaramiento del sabor y el aumento de la estabilidad del fármaco.⁶

Dentro de los mecanismos de interacción arcilla-fármaco para lograr formulaciones de liberación controlada, el proceso de intercambio iónico ha sido el más investigado en los últimos años. Se produce mezclando sustratos sólidos con fármacos iónicos en solución. Las esmectitas, principalmente la montmorillonita y la saponita, han sido las arcillas más utilizadas en la interacción arcilla-fármaco por su mayor capacidad de intercambio catiónico con respecto a otros silicatos farmacéuticos.⁶

Uno de los principales obstáculos en la luminiscencia de los complejos lantánidos en silicatos es la presencia de radicales hidroxilo, que originan procesos no radiativos que compiten con la luminiscencia de los iones, así como la agregación de los iones lantánidos en la matriz. Además, la baja sección eficaz de absorción de las transiciones f-f de los TR^{3+} , que dificulta la absorción eficaz de luz, disminuye la intensidad de la luminiscencia, que es proporcional a la cantidad de luz absorbida.¹

El enfoque clásico que se ha desarrollado para solucionar los problemas asociados con la absorción de luz débil por los iones lantánidos, ha sido reemplazar los precursores de la sal de lantánidos por complejos moleculares de lantánidos. En estos complejos, los iones lantánidos están rodeados por una capa de ligandos orgánicos de fuerte absorción, que permiten la transferencia de la energía de excitación al ion lantánido de manera eficiente. Los ligandos orgánicos protegen al ion lantánido de la interacción con los grupos hidroxilo en la matriz sol-gel. La incorporación del ion lantánido en un complejo es también un método útil para evitar la agregación de los iones lantánidos.¹

Como se ha mencionado previamente, los TR^{3+} , son un buen análogo de fármacos catiónicos, y permiten el seguimiento y estudio de liberación mediante técnicas de luminiscencia. En este sentido, numerosos estudios se han encaminado en

esta dirección, un ejemplo son los complejos aniónicos de europio (III), $[\text{Eu}(\text{bipyO}_2)_4\text{Cl}_2]^+$ y $[\text{Eu}(\text{bipyO}_2)_4]^{3+}$, intercalados en la interlámina de la arcilla montmorillonita. También se obtuvo la arcilla hectorita que contenía lantánidos luminiscentes, a través de un intercambio catiónico de iones Tb^{3+} en la arcilla, y seguido de una exposición de la arcilla intercambiada con terbio (III) con vapor de 2,2'-bipiridina. La reacción en fase gaseosa produjo la formación de complejos $[\text{Tb}(\text{bipy})_3]^{3+}$ en la arcilla hectorita. Sin embargo, aunque el material híbrido resultante mostró una luminiscencia verde intensa, se encontró que las impurezas de hierro tenían un efecto negativo en la eficiencia de su luminiscencia.¹

Recientemente, el interés se ha desplazado a utilizar como matriz la arcilla laponita, que se trata de una hectorita sintética comercial con una alta pureza y de tamaño nanométrico. Debido a su estabilidad química y fotoquímica, su facilidad de funcionalización de la superficie a través de protocolos de silanización establecidos, la laponita se ha utilizado en numerosas aplicaciones biomédicas tales como diagnóstico, medicina regenerativa e ingeniería de tejidos.⁷ En particular, se ha mostrado como una plataforma muy eficiente para liberación de fármacos a nivel celular, gracias a que su estructura tiene una gran capacidad de retención.⁸ Asimismo, hay estudios que confirman la no-toxicidad de la laponita en células humanas.⁷

Kynast y Bentagle (2011) consiguieron obtener materiales híbridos luminiscentes solubles en agua adsorbiendo los complejos lantánidos en la superficie de la laponita. En su investigación adsorbieron complejos de bipyridina de Tb^{3+} o (((1,10-fenantroline) (tris(1-(2-thenyl)-4,4,4-trifluoro-butane-1,3-dionato) Europium(III))), “ $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}$ ”, que podrían resultar ser una alternativa prometedora para las nanopartículas que se utilizan actualmente en bioimagen y en la funcionalización de polímeros.⁵

Yang y Li (2015) sintetizaron materiales híbridos de emisión roja mediante un procedimiento de intercambio iónico clave en el que, en primer lugar, introdujeron iones Ln^{3+} en los discos de laponita y posteriormente se adsorbieron ligandos en los discos en los que se formaron in situ los complejos lantánidos. Mediante este método

consiguieron cargar complejos Eu^{3+} - β -detonato en laponita. Los materiales resultantes mostraron una estabilidad térmica y fotoestabilidad mejorada. ⁵

El Grupo de Investigación “Química Inorgánica” del Departamento de Química e Ingeniería de Procesos y Recursos tiene una larga trayectoria en líneas de investigación relacionadas con el estudio de una nueva familia de silicatos sintéticos, denominadas micas de alta carga (Na-n-Micas, siendo $n=2, 3$ ó 4), caracterizadas por propiedades físico-químicas y estructurales mejoradas. Las Na-n-Micas son filosilicatos 2:1, y a diferencia de otras micas naturales de alta carga laminar, son materiales capaces de expandir e intercambiar cationes orgánicos en su espacio interlaminar en disolución acuosa. A pesar de la gran densidad de carga negativa que se crea en la capa tetraédrica y a diferencia de las micas frágiles, las micas de alta carga exhiben una estabilidad estructural inesperada. Otra razón por la que estos silicatos sintéticos generan tanto interés entre los investigadores, es que su capacidad de intercambio catiónico (CIC) es superior a las arcillas comunes naturales, presenta valores de hasta $468 \text{ meq. (100g)}^{-1}$. ⁹

Este tipo de micas presenta una serie de ventajas respecto a otros silicatos con una estructura parecida y menor carga. Por un lado, al tratarse de micas sintéticas se evita la presencia de impurezas de hierro propias de las arcillas naturales. Por otro lado, en estas micas sintéticas los grupos hidroxilo (OH^-) presentes en las capas tetraédricas son sustituidos casi en su totalidad por radicales flúor. Esto influye positivamente en la excitación de la mica tras ser funcionalizada con el ion lantánido para la emisión de luz. Además, la proporción de agua de hidratación de las arcillas sintéticas es menor, y, por lo tanto, resulta otra ventaja debido a que las moléculas de agua producen el mismo efecto que los radicales hidroxilos en la emisión de luz. ⁹

Las propiedades estructurales y de intercambio únicas que presentan estos silicatos sintéticos han permitido la incorporación de estos materiales en una gran variedad de aplicaciones tales como, catalizadores o como soporte de ellos, intercambiadores de iones, adsorbentes eficaces en la eliminación de contaminantes de

agua y en la captura e inmovilización de residuos radioactivos, y como receptores inorgánicos.⁹

El Grupo tiene además una amplia experiencia en la síntesis y caracterización de materiales luminiscentes dopados con iones lantánidos y metales de transición, para aplicaciones tanto de bioimagen, como de liberación de fármacos y de terapia biomédica.

1.2 Objetivos

En este trabajo actual se llevó a cabo la síntesis de materiales luminiscentes empleando como matriz inorgánica micas de carga 2 y la arcilla comercial laponita, e intercambiando estas con cationes interlaminares del ion lantánido erbio. Los objetivos que se proponen en el desarrollo del siguiente estudio de las propiedades ópticas de las micas de alta carga mica 2, así como de la arcilla comercial laponita, funcionalizadas, son los siguientes:

1. Sintetizar la arcilla de alta carga Na-n-Mica ($n=2$), en adelante Mica-2, a través del método “*NaCl melt*” descrito por Park y col.¹⁰
2. Realizar el intercambio catiónico de los cationes interlaminares de las arcillas, Laponita, y Mica-2, por cationes luminiscentes erbio (Er^{3+}).
3. Caracterizar la estructura de las arcillas de partida y de las arcillas intercambiadas con Er^{3+} .
4. Estudiar las propiedades ópticas de las arcillas funcionalizadas con erbio, en particular espectros de absorción y procesos de *upconversion*.

A continuación, se incluye una descripción de la estructura de las arcillas laminares, así como una descripción de las propiedades ópticas de los lantánidos y la interpretación de los espectros de absorción y emisión del Er^{3+} , con el fin de facilitar la comprensión y el seguimiento del trabajo.

1.3 Estructura de las arcillas laminares

Los minerales arcillosos están formados, principalmente, por silicatos de aluminio, magnesio o hierro, con diferentes grados de hidratación y pueden contener cantidades muy variables de cationes alcalinos y alcalinotérreos. Este tipo de arcillas pertenecen al grupo de filosilicatos, y se caracterizan por su estructura laminar, por lo que también se les conoce como silicatos laminares.¹¹

La estructura atómica de los minerales arcillosos consta de dos unidades básicas, una capa octaédrica y una capa tetraédrica. La capa octaédrica está compuesta de oxígenos e hidroxilos, bien empaquetados, en los que los átomos de aluminio, hierro y magnesio se disponen en una coordinación octaédrica (*Figura 1*). Cuando el aluminio con una valencia positiva de tres es el catión presente en la capa octaédrica, solo se llenan dos tercios de las posibles posiciones para equilibrar las cargas. Cuando solo se ocupan dos tercios de las posiciones, el mineral se denomina dioctaédrico. Y cuando está presente el magnesio con una carga positiva de dos, las tres posiciones se llenan para equilibrar la estructura y el mineral en este caso se denomina trioctaédrico.¹²

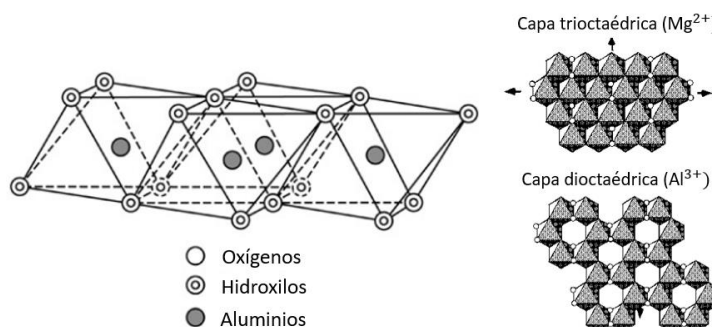


Figura 1. Estructura laminar de la capa octaédrica.

La segunda unidad estructural es la capa tetraédrica de sílice, en la que el átomo de silicio es equidistante de cuatro oxígenos (SiO_4), dispuestos en forma tetraédrica con el átomo de silicio en su centro. Estos tetraedros están dispuestos para formar una red hexagonal (*Figura 2*). Los vértices libres se encuentran completados por grupo OH^- en la laponita y con flúor en la mica.¹²

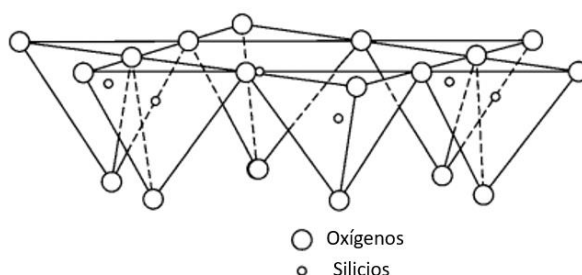


Figura 2. Estructura laminar de la capa tetraédrica.

La capa tetraédrica de sílice y la capa octaédrica se unen compartiendo los oxígenos o hidroxilos. La combinación sucesiva de las capas da lugar a la formación de las láminas que forman la estructura laminar final de estos minerales. Estas láminas pueden estar formadas por una capa tetraédrica y una octaédrica, o bien por una octaédrica rodeada por dos tetraédricas, dando lugar a lo que se denomina la capa mineral de arcilla 1:1 o la capa mineral de arcilla 2:1, respectivamente. También se les conoce como estructura TO y TOT (*Figura 3*).¹²

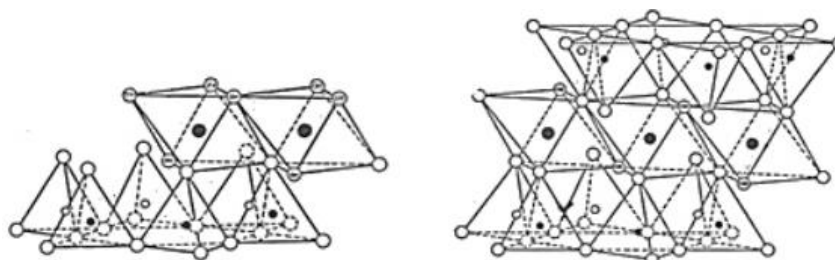


Figura 3. Estructuras TO (izq.) y TOT (dcha.) entre capas tetraédricas y octaédricas.

Las diferentes distribuciones de capas dan lugar a la existencia de una gran variedad de filosilicatos, teniendo en cuenta las distintas composiciones químicas que pueden presentar y que dependen, principalmente del origen del mineral. La variedad de composiciones se debe también a la posibilidad de sustituciones isomórficas que pueden producirse tanto en las capas tetraédricas, como en las octaédricas. En la capa tetraédrica, el Si^{4+} puede ser sustituido por Al^{3+} , y en menor medida por Fe^{3+} . Los cationes Mg^{2+} y Al^{3+} de la capa octaédrica pueden ser sustituidos por Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ti^{4+} . En esta capa, además, es frecuente que queden posiciones vacantes. Las sustituciones isomórficas y las vacantes producen un defecto de carga en la lámina, para compensar esta carga negativa se suelen situar en la interlámina iones alcalinos, alcalinotérreos, protones o grupos amonio.¹¹

Los filosilicatos 2:1 se clasifican atendiendo a la carga por celda unidad de la arcilla (Tabla 1). De esta manera, la laponita pertenece al grupo de las esmectitas y presentan una carga laminar negativa de 0.7 q/c.u. Y por el otro lado, las micas sintéticas de alta carga pertenecen al grupo de las micas frágiles, con una carga laminar negativa de 2 q/c.u.

Tabla 1. Clasificación de los silicatos laminares 2:1 según la carga.

Tipo de lámina	Carga laminar (X)	Grupo	Especie	
			Miembros dioctaédricos	Miembros trioctaédricos
2:1	X=0	Pirofilita-Talco	Pirofilita	Talco
	$0.2 \leq X \leq 0.6$	Esmectita	Montmorillonita Beidellita	Saponita Hectorita
	$0.6 \leq X \leq 0.9$	Vermiculita	Vermiculita dioctaédrica	Vermiculita trioctaédrica
	X=1	Mica	Moscovita Paragonita	Flogopita Biotita
	X≥2	Mica frágil	Margarita	Clintonita Mica-4, Mica-2

1.3.1 Laponita

La laponita es un material sintético con una estructura similar a la hectorita. Su proceso de síntesis implica la combinación de sales de sodio, magnesio y litio con un silicato de sodio a velocidades y temperaturas controladas. Esto produce un precipitado amorfo que posteriormente es cristalizado parcialmente mediante un tratamiento térmico a altas temperaturas. El producto resultante se filtra, se lava y se muele hasta obtener un polvo blanco fino. La laponita tiene una estructura de capas que, dispersado en agua, forma cristales con forma de disco. La celda unidad del cristal se encuentra representada en la *Figura 4*.¹³

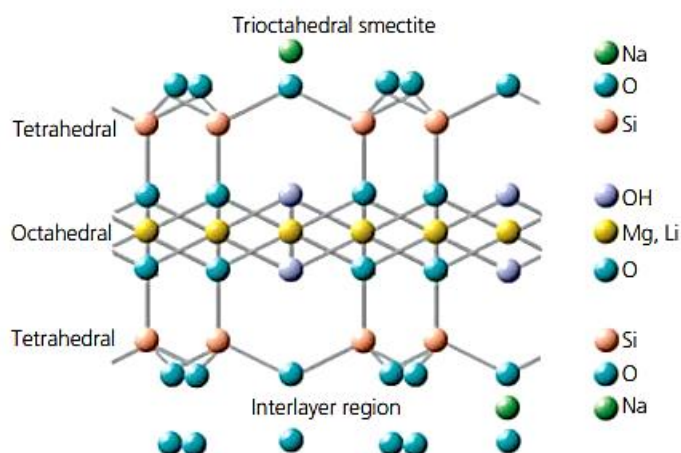


Figura 4. Celda unidad de la laponita con estructura TOT característica de una esmectita trioctaédrica.

En cuanto a su estructura, se trata de una esmética de tipo trioctaédrico, cuya capa octaédrica está compuesta por iones magnesio y situada entre dos capas tetraédricas de átomos de silicio. Estas capas se encuentran niveladas a través de oxígenos, hidroxilos o incluso átomos de flúor. Sin embargo, parte de sus iones magnesio pueden estar sustituidos por iones litio, originando así una carga negativa que se neutraliza absorbiendo iones sodios en la superficie del cristal. Los cristales adyacentes se unen al cristal electrostáticamente compartiendo los iones de sodio que se encuentran en la interlámina. ⁷

Una de las propiedades más características de la laponita es su tamaño nanométrico, se estima que un cristal de laponita contiene hasta 2000 celda unitarias. Otras arcillas naturales, como la bentonita y la hectorita, que presentan una estructura cristalina en forma de disco similar, tienen un orden de magnitud mayor en tamaño, *Figura 5.* ¹³

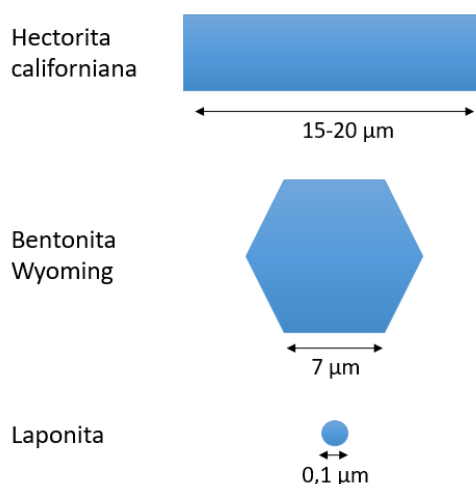


Figura 5. Comparación del tamaño de cristal de la laponita con otras arcillas naturales

1.3.2 Micas de alta carga

En las micas de alta carga los vértices libres de la capa octaédrica se encuentran completados por flúor. En la capa tetraédrica los iones de Si son sustituidos por iones de Al, y en la capa octaédrica todos sus huecos están ocupados por iones Mg, dando lugar a una capa trioctaédrica. Estas sustituciones isomórficas por cationes con una menor carga originan una carga laminar negativa, compensada por cationes Na^+ situados en la interlámina.¹⁴

1.4 Propiedades ópticas de los lantánidos e interpretación de los espectros del Er^{3+}

Las propiedades ópticas interesantes en el rango infrarrojo-visible del ion trivalente Er^{3+} , con el que se van a funcionalizar las arcillas en este trabajo, así como del resto de lantánidos trivalentes se deben a las transiciones de los electrones f , cuya configuración electrónica en la última capa es $5s^25p^64f^n$, donde n varía desde $n=1$ (Ce^{3+}) a $n=13$ (Yb^{3+}) (Para Er^{3+} $n=11$) e indica el número de electrones en la capa incompleta $4f$. $4f^n$ es la valencia de los electrones responsables de las transiciones ópticas.¹⁴

La interpretación de los espectros de absorción y emisión de las tierras raras en cristales está basada en las mediciones espectrales sistemáticas hechas en una matriz particular, cloruro de lantano (LaCl_3). Este espectro fue obtenido por Dieke y sus

colaboradores en 1968 y satisface el famoso diagrama de niveles de energía, también conocido como *diagrama de Dieke*, representado en la *Figura 6*. En el diagrama de Dieke se representa el número de onda de los estados $S^{+1}L_J$, de las TR^{3+} . A través de él, se puede obtener la energía o longitud de onda necesaria para provocar una transición entre niveles energéticos. Como consecuencia de estas transiciones se observan las bandas de absorción o emisión propias de cada elemento. En particular, el erbio trivalente estudiado en este trabajo, Er^{3+} , presenta diferentes bandas de absorción y emisión de luz en el rango infrarrojo, visible, ultravioleta, debidas a transiciones desde el estado fundamental, $^4I_{15/2}$, a distintos estados excitados, o viceversa.¹⁴

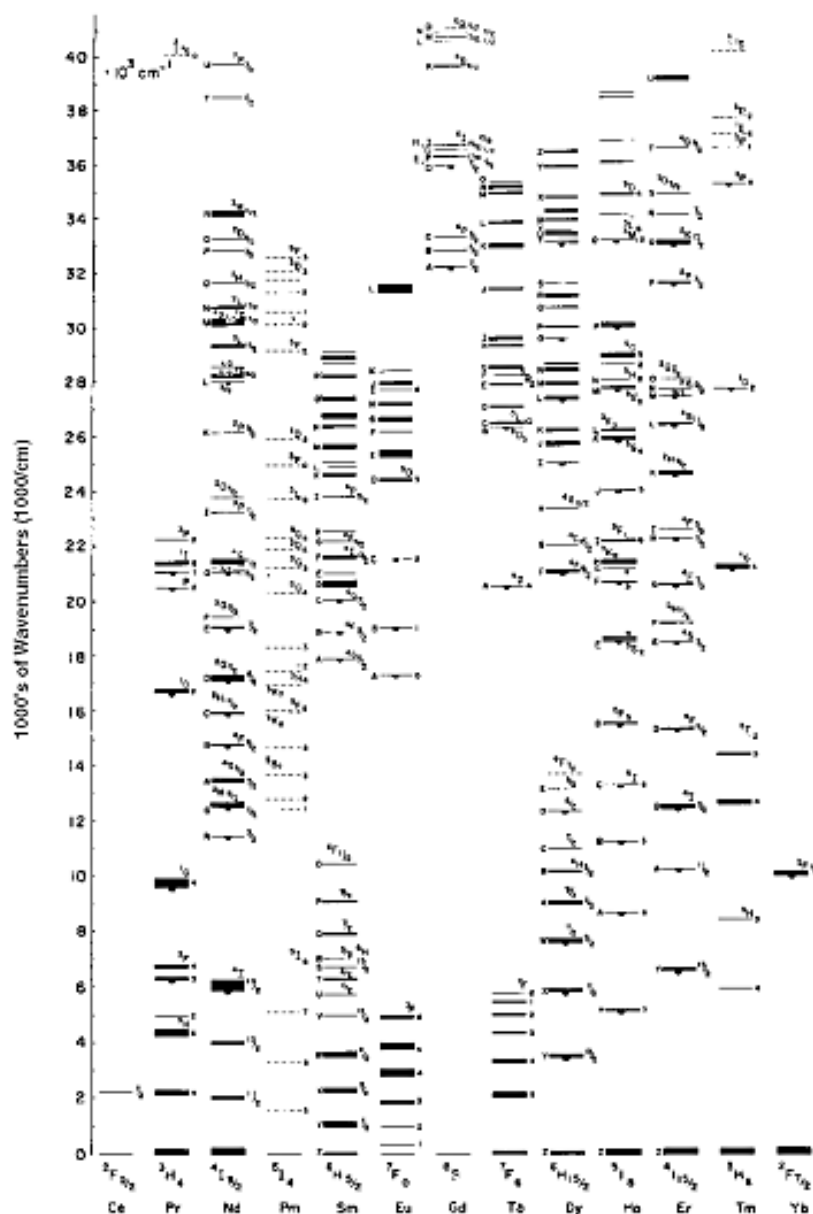


Figura 6. Diagrama de Dieke.

2. METODOLOGÍA Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

2.1 Metodología

2.1.1 Reactivos

Para la síntesis de Mica-2 llevada a cabo en este trabajo se utilizaron varios reactivos, recogidos en la *Tabla 2*, junto con su nombre, formulación, peso molecular, pureza, CAS y casa comercial.

Tabla 2. Datos de los reactivos utilizados para el estudio de las arcillas.

Reactivo	F. Empírica	PM [g/mol]	Pureza [%]	CAS	Casa Comercial
Óxido de silicio	SiO ₂	60.08	99.98	112945-52-5	Sigma-Aldrich
Fluoruro de Magnesio	MgF ₂	62.3	99.90	7783-40-6	Sigma-Aldrich
Hidróxido de Aluminio	Al(OH) ₃	78	99.70	21645-51-2	Riedel-de-Häen
Cloruro de Sodio	NaCl	58.44	99.90	7647-14-5	PanReac
Nitrato de erbio (III) pentahidratado	Er(NO ₃) ₃	443.35	99.99	10031-51-3	Fisher

2.1.2 Síntesis de mica de alta carga

La mica de alta carga con 2 cargas negativas por celda unidad, Mica-2, y con una composición química ideal Na₂Mg₆Si₆Al₂O₂₀F₄·H₂O se sintetizó a través del método “*NaCl melt*”, descrito por M.Park y colaboradores.¹⁰ Para ello, se utilizaron mezclas de polvo estequiométricas de SiO₂, Al(OH)₃, MgF₂ y un exceso de NaCl, siguiendo la siguiente estequiometría:



De NaCl se emplea el doble de su cantidad estequiométrica con el objetivo de reducir así el punto de fusión de la mezcla.

El procedimiento que se llevó a cabo para sintetizar la Mica-2 fue el siguiente: En primer lugar, se molieron los reactivos por separado en un mortero de ágata hasta quedar reducidos a polvo. Posteriormente, se introdujeron en una estufa a una

temperatura de 110 °C durante 24 horas para eliminar el agua de hidratación que podría estar presente.

Pasadas las 24 horas, se pesaron las cantidades correspondientes de cada reactivo (*Tabla 3*), para obtener 1 gramo de Mica-2 sobre un vidrio de reloj en una balanza analítica y se mezclaron en un mortero de ágata, para favorecer el contacto entre los reactivos y disminuir el tamaño de partícula.

Tabla 3. Cantidades de reactivo para la síntesis de mica 2.

Reactivo	Mica 2
NaCl	0.289 g
$\text{Al}(\text{OH})_3$	0.193 g
MgF_2	0.461 g
SiO_2	0.445 g

Se depositó la mezcla de los componentes en un crisol de platino y se introdujo en la mufla de la *Figura 7*, a 900°C durante 15 horas con una rampa de calentamiento de 10°C/min, para que se lleve a cabo la reacción.



Figura 7. Horno de cámara de alta temperatura RHF 15000 de la compañía Carbolite Gero.

Finalmente, la muestra se retiró de la mufla, y se lavó con agua desionizada para eliminar el exceso de iones absorbidos en la mica sintetizada. Para realizar el proceso de

lavado se depositó el sólido en un vaso de precipitados con agua desionizada. Para favorecer el contacto entre el sólido y el agua se colocó la mezcla en una placa agitadora durante 24 horas. Transcurrido este tiempo, se centrifugó la suspensión durante 15 min a 5000 r.p.m. Una vez centrifugado, se midió la conductividad del líquido sobrenadante en un conductímetro. Este proceso de lavado se repitió cuatro veces más. Una vez finalizado el proceso de lavado se secó la muestra en una estufa a 100°C durante 24 horas.

2.1.3 Intercambio de cationes interlaminares

También se llevó a cabo la caracterización y el intercambio iónico de la laponita. Se trata de una esmectita sintética con la siguiente composición: $\text{Na}^{+}_{0.7}[(\text{Si}_8\text{Mg}_{5.5}\text{Li}_{0.3})\text{O}_{20}(\text{OH})_4]$.

Las capacidades de intercambio catiónico (CIC) de la Mica-2 y de la laponita son 247 meq/100gr⁹ y 80 meq/100gr¹⁵, respectivamente. Para llevar a cabo el intercambio de los cationes interlaminares presentes en la mica y en la laponita, estas se pusieron en contacto con una disolución de nitrato de erbio hidratado ($\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) con una concentración de 10 CIC en agitación.

En una balanza analítica se pesaron las cantidades necesarias de nitrato de erbio hidratado (*Tabla 4*) para preparar dos disoluciones de 100 ml, una para la laponita y otra para la Mica-2, que presentasen una capacidad de intercambio catiónico diez veces mayor que la de las arcillas.

Tabla 4. Cantidades de nitrato de erbio para el intercambio catiónico.

	Mica 2	Laponita
$\text{Er}(\text{NO}_3)_3$	1.095 g	0.355 g

Para cada una de las arcillas, se depositó en un vaso de precipitados las cantidades indicadas en la *Tabla 4* y se diluyó con una pequeña cantidad de agua desionizada. Después, se introdujo esta disolución en un matraz aforado de 100ml y se

añadió agua desionizada hasta alcanzar la muesca del matraz con la ayuda de una pipeta Pasteur. Se obtuvieron dos disoluciones con un color rosado. Con estas dos disoluciones se realizaron 4 intercambios con 25 ml de cada una de ellas.

Para llevar a cabo el intercambio se cogió un vaso de precipitados de 250 ml para cada una de las arcillas, y se depositó 300 mg de laponita y de Mica-2, en sus respectivos vasos. Después con una probeta se midieron 25 ml de las disoluciones de nitrato de erbio y 25 ml de agua desionizada, y se añadieron a los vasos de precipitados. Por último, las mezclas obtenidas fueron colocadas en dos placas agitadoras con un imán y tapadas con Parafilm, y se dejaron 24 horas agitándose a temperatura ambiente para asegurar que el intercambio iónico se produjera.

Una vez transcurridas las 24 horas, las dos muestras fueron sometidas a una centrifugación en una centrifugadora a 4200 r.p.m durante 20 minutos. Tras este proceso, se retiró el líquido sobrenadante, y el sólido depositado dentro de los tubos fue recuperado y se repitió el proceso de intercambio. Cada muestra se volvió a poner en contacto con 25 ml de la disolución de nitrato de erbio y con 25 ml de agua desionizada durante 24 horas en la placa agitadora y tapadas con Parafilm.

En total, las muestras se pusieron en contacto cuatro veces con las disoluciones de intercambio catiónico, y se les aplicó sus cuatro procesos de centrifugado, con el objetivo de asegurar el intercambio iónico de Er^{3+} en la interlámina de la arcilla con el catión Na^+ . En el último proceso de intercambio, una vez que las muestras han sido centrifugadas y se ha recuperado el sólido precipitado, no se vuelve a poner en contacto con la disolución de intercambio, sino que el lavado del sólido se realiza con 25 ml de agua desionizada y se deja agitando durante 24 horas. Posteriormente, se realizó la última etapa de centrifugado a 5000 r.p.m durante 15 min, el sólido precipitado de las dos arcillas se recogió en dos vasos de precipitados, con la ayuda de agua desionizada y una espátula, y se introdujeron en una estufa a 100°C durante 24 horas para realizar el secado de la arcilla y eliminar el agua retenida.

Por último, transcurridas las 24 horas se retiraron las arcillas funcionalizadas con erbio de la estufa y se molieron en un mortero de ágata. Posteriormente, se pesaron en una balanza analítica y se obtuvieron las cantidades representadas en la *Tabla 5*.

Tabla 5. Cantidades obtenidas de las arcillas funcionalizadas con Erbio.

Muestra	Cantidad (g)
Mica 2	0.270
Laponita	0.254

Una vez que se produce el intercambio catiónico en las dos arcillas con el ion Er^{3+} , las composiciones de la celda unitaria de la laponita y de la Mica-2 son:



2.2 Técnicas de Caracterización

Se han empleado diferentes técnicas para caracterizar tanto las arcillas de partida como los materiales después del intercambio. A lo largo de este apartado se mostrará los equipos que se han empleado y los procedimientos para realizar tanto la caracterización estructural de las muestras, como el estudio espectroscópico.

2.2.1 Caracterización estructural

2.2.1.1 Difracción de rayos X (DRX)

La técnica de difracción de rayos X (DRX) se aplica comúnmente para la caracterización estructural de todo tipo de materiales. Se basa en la difracción que se produce cuando un haz de rayos X es dispersado por un material. Si se produce sobre un material cristalino, que tiene una regularidad tridimensional de átomos, se forman patrones de difracción que reflejan sus características estructurales. Cada sustancia cristalina produce un difractograma único debido a la periodicidad característica de sus redes tridimensionales. Por ello, a través de esta técnica se puede identificar tanto cualitativamente como cuantitativamente los compuestos cristalinos constituyentes de un material. ¹⁶

Cuando un haz de rayos X monocromático incide en la superficie de un material, los átomos interactúan con la radiación para transmitirla, reflejarla, dispersarla y absorberla. La difracción requiere una dispersión coherente de la radiación por parte del sólido. En esta forma de dispersión elástica única, no hay cambios en la energía de los rayos X después de la dispersión. Esto se produce debido a la regularidad dimensional de las celdas unitarias.¹⁶

Las direcciones del haz disperso dependen del distanciamiento interatómico (d_{hkl}) del plano y la longitud de onda de la radiación. La intensidad del haz disperso depende de la orientación del cristal en relación con la dirección del rayo X incidente y la posición de cada átomo dentro de las celdas unitarias. Las ondas dispersadas interfieren de manera constructiva para direcciones específicas según la *ley de Bragg* (Figura 8):¹⁶

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

donde; d es la distancia entre planos cristalográficos, λ es la longitud de onda incidente de los rayos X, θ es el ángulo entre la onda incidente y el plano de dispersión, y n es un número entero que indica el orden de difracción

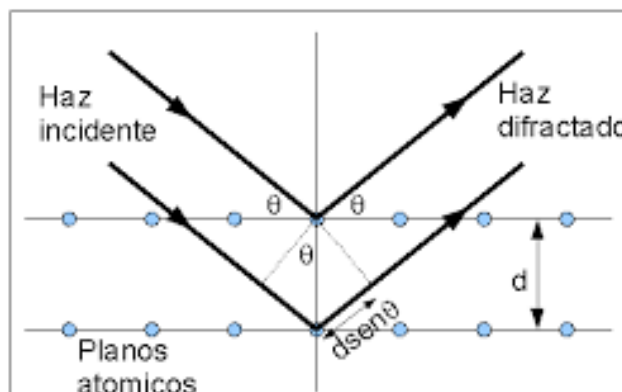


Figura 8. Mecanismo de difracción según la ecuación de Bragg.

Por tanto, para " λ " conocido y variando " θ ", se puede determinar la distancia característica de las muestras cristalinas (d).

Para realizar la caracterización de las muestras se llevó a cabo el método de difracción en polvo, por el cual se hace pasar un fino haz de rayos X monocromáticos

sobre la muestra, que previamente ha sido pulverizada. Con el fin de evitar orientaciones preferenciales, que puedan interferir en el patrón de difracción y conseguir una distribución aleatoria de la orientación de los cristales en la muestra respecto del haz incidente, se hace girar la muestra.

El equipo utilizado fue un difractómetro de la marca BRUKER, modelo D8 Advance con radiación de Cu K α de 40kV y 30mA. Los diagramas de difracción se adquirieron en un intervalo 2θ entre 1.5-70°, para un paso de $\Delta 2\theta=0.03^\circ$ y un tiempo de adquisición de 30 segundos.

2.2.1.2 Análisis térmico: ATG Y DSC

El análisis térmico se trata de un grupo de técnicas de gran utilidad para la caracterización estructural de materiales sólidos. Hay dos métodos que proporcionan información química básica más que información física acerca de las muestras de materiales. Estos métodos incluyen la termogravimetría (ATG) y la calorimetría de barrido diferencial (DSC).¹⁷

El análisis termogravimétrico (ATG) está basado en el registro continuo de la masa de una muestra en una atmósfera controlada en función de la temperatura, o del tiempo al aumentar la temperatura de la muestra (normalmente de forma lineal con el tiempo). La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo se denomina *termograma o curva de descomposición térmica*.¹⁷

Los instrumentos comerciales modernos empleados en termogravimetría constan de: una balanza analítica sensible, un horno, un sistema de gas de purga para proporcionar una atmósfera inerte y un microprocesador/microordenador para el control del instrumento y la adquisición y visualización de datos.¹⁷

La calorimetría de barrido diferencial (DSC) es una técnica térmica en la que se miden las diferencias en la cantidad de calor aportado a una sustancia y a una referencia

en función de la temperatura de la muestra cuando las dos están sometidas a un programa de temperatura controlado.

La combinación de estos tres métodos permite relacionar entre sí la pérdida o ganancia de masa (ATG) con la naturaleza endotérmica y exotérmica de los procesos (DSC), que tiene lugar durante el calentamiento de la muestra a una temperatura programada.

Las variaciones de temperatura no siempre implican un cambio de masa en la muestra. Los métodos termogravimétricos están limitados en su mayor parte a las reacciones de descomposición y de oxidación y a procesos tales como la vaporización, la sublimación y la desorción. Por lo tanto, se puede determinar que las pérdidas de peso no están asociadas únicamente a la pérdida de agua en la estructura de la muestra y el material orgánico adsorbido.

El equipo termogravimétrico empleado es el modelo Setsys evolution (TGA-DTA/DSC) de la marca SETARAM. La muestra se calentó desde una temperatura ambiente hasta 800°C, a una velocidad de 10°C/min en atmósfera de aire. En cada uno de los análisis se pesaron 20mg de muestra (aproximadamente), en un portamuestras abierto de platino, *Figura 9*.

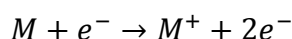
2.2.1.3 Espectrometría de masas

La espectrometría de masas (EM) es una técnica analítica que se emplea para la determinar la masa de átomos o moléculas. A través de la fragmentación de los iones de la muestra, también puede proporcionar información estructural.¹⁸

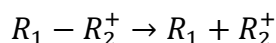
Un espectrómetro de masas moderno es un dispositivo que incluye, normalmente, al menos una fuente de iones, un analizador de masas, un detector y un ordenador con impresora. La fuente de iones se utiliza para producir iones en la fase gaseosa a través de un haz de electrones de alta energía, el analizador de masas separará los iones de acuerdo con su relación m/z o masa/carga, y el detector contará los iones

para cada relación m/z . Por último, el ordenador convertirá los datos del analizador (m/z) y el detector (intensidad) en un espectro de masas. Adicionalmente, el espectrómetro de masas requiere un dispositivo para introducir la muestra, ya sea directamente o mediante un dispositivo de separación: cromatografía de gases, cromatografía líquida o electroforesis capilar (CE), principalmente. Además, puede contener varios analizadores, que permiten realizar experimentos MS/MS o MS^n , que consisten en aislar un ion concreto del espectro de masas y fragmentarlo para obtener un segundo espectro de masas.¹⁸

El principio del espectrómetro de masas es producir electrones que aceleran hacia la muestra de vapor. Por interacción entre las moléculas de la muestra y los electrones, dando lugar la siguiente reacción:



Así, el electro primario expulsa otro electrón de la molécula produciendo un radical-catión M^+ . Parte de estos iones sobrevivirán y generar el ion molecular en el espectro. Otros, sin embargo, se partirán para producir fragmentos, denominados iones hijo. La simple escisión de un enlace producirá un radical neutro y un ion de electrones pares:



Los radicales neutro generados no se verán en el espectro, ya que solo se detectan partículas cargadas. Los radicales cargados se ionizarán en el espectrómetro y se agruparán en su relación m/z .¹⁸

El equipo utilizado para la medida es un espectrómetro de masas Pfeiffer OmniStar PrismaTM que se encuentra acoplado al equipo termogravimétrico donde se llevaron a cabo el análisis de los gases emitidos, *Figura 9*. En concreto se siguió la señal de agua para completar el estudio de los procesos de deshidratación con la temperatura.



Figura 9. Equipo termogravimétrico conectado en serie a un espectrómetro de masas.

2.2.2 Propiedades ópticas

La espectroscopia es el estudio de la interacción entre la radiación electromagnética y la materia, en función de la longitud de onda (λ). Está basada en la absorción o emisión de energía radiante de un material, a determinadas longitudes de onda. Esto se debe a las transiciones que se originan entre los distintos niveles energéticos de los centros activos. Las propiedades ópticas son dependientes de esta transición de niveles.

El objetivo de este trabajo es el estudio de las propiedades ópticas de los materiales sintetizados. Par ello, se utilizaron diferentes técnicas espectroscópicas para analizar las transiciones involucradas en la interacción luz-materia.

2.2.2.1 Absorbancia/Reflectancia

Un haz de luz se atenúa en un material de acuerdo con la ley de *Lambert-Beer*, $I = I_0 \exp(-\alpha x)$, donde I_0 es la intensidad entrante, I es la intensidad de la luz después de pasar a través de un espesor x de la muestra, y α es el coeficiente de absorción. Los espectros de absorción implican la medición de la luz atenuada por una muestra en función de la longitud de onda de la radiación, $A(\lambda)$. La absorbancia se define como $A = \log(I_0/I)$.¹⁹

En el caso de materiales en polvo, no es posible analizar y estudiar la luz que atraviesa la muestra, los espectros de reflectancia son la única opción en este tipo de materiales para poder conocer cómo se absorbe la luz. La reflectancia espectral se define como la relación entre el flujo reflejado por la muestra y el de una superficie estándar en condiciones geométricas y espectrales idénticas. Los espectros de reflectancia se pueden registrar en dos modos diferentes: reflectancia especular y reflectancia difusa, para esta última se requiere una esfera integradora para recoger la luz reflejada difusa para diferentes longitudes de ondas.¹⁹ El espectrofotómetro empleado para obtener los espectros de reflectancia difusa en un rango 200-1800nm es el Cary 6000i (Varian), *Figura 10*. Este equipo está equipado con dos fuentes de luz; una lámpara halógena de cuarzo para la región visible/IR y una lámpara de deuterio para UV, y dos detectores; un fotomultiplicador (PMT) para la región visible y un detector de InGaAs para el IR cercano.

Las mediciones de reflectancia difusa se realizaron a través de una esfera integradora revestida con politetrafluoroetileno (PTFE). Primero, se registra una línea de base con el disco de referencia de PTFE que cubre el puerto de reflectancia. A continuación, la muestra se monta sobre el puerto y la esfera recoge la luz reflejada por la superficie de la muestra.

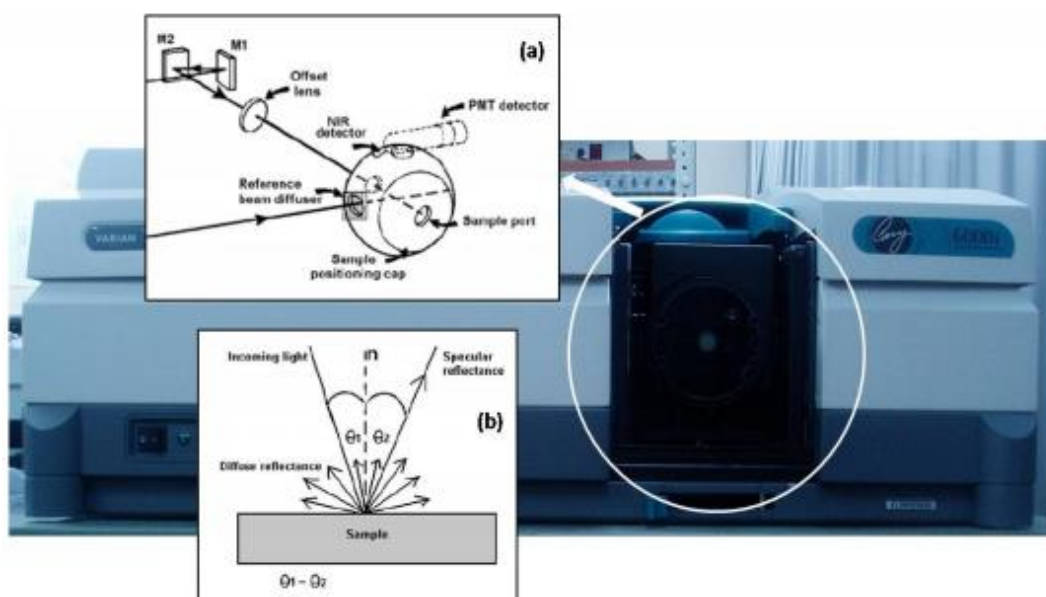


Figura 10. Espectrofotómetro Cary 6000i empleado para obtener las medidas de reflectancia. a) Esquema de la esfera integradora interna b) Esquema de la luz difundida por la muestra en una medida de reflectancia

2.2.2.2 Luminiscencia y excitación

La luminiscencia es el proceso por el cual un sistema genera emisión de luz tras haber sido excitado a una longitud de onda (λ) fija. Por el contrario, en la técnica de excitación, solo se detecta una longitud de onda y la longitud de onda de excitación se escanea en un cierto rango espectral. Cuando un material absorbe energía y se produce la emisión de luz se genera un proceso en dos pasos, primero, la energía incidente provoca que los electrones de los átomos del material absorbente se exciten y se produzcan las transiciones en los diferentes estados de excitación, a continuación, los electrones caen de nuevo volviendo a su estado fundamental mediante la emisión espontánea de fotones de luz. Este proceso de desexcitación es lo que se conoce como luminiscencia. De esta manera, se podría decir que la luminiscencia se trata del proceso inverso a la absorción. Tanto la luminiscencia como la excitación, a diferencia de la absorción, son técnicas selectivas.¹⁹

Dentro de los fenómenos de luminiscencia, tienen especial interés los procesos de *upconversion*, en los que se produce la emisión de un fotón de alta energía, generalmente en el rango visible, tras la absorción de dos o más fotones de menor energía. Este tipo de fenómenos necesita la presencia de estados excitados metaestables, en particular un estado intermedio que actúe como depósito de la

radiación incidente, y al menos un estado de excitación de energía superior a partir del cual se produce la emisión.²⁰

Los mecanismos de *upconversion* más relevantes, conocidos como absorción de estado excitado (ESA), *upconversion* por transferencia de energía (ETU) y luminiscencia o sensitización cooperativa se encuentran representados en la *Figura 11*.

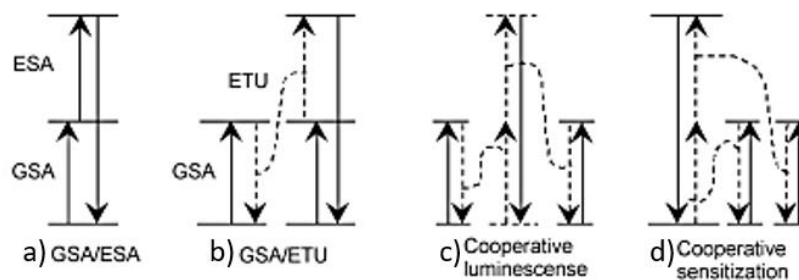


Figura 11. Representación esquemática de los procesos de UC más importantes. a) GSA/ESA, b) GSA/ETU, c) Luminiscencia cooperativa, d) Sensibilización cooperativa.

El equipo empleado para medir los espectros de luminiscencia y excitación en la región ultravioleta-visible es el espectrómetro de fluorescencia FLS-920 (Edinburgh Instruments), *Figura 13*. Este equipo está equipado con diferentes fuentes de luz en el rango infrarrojo-visible-UV, así como diferentes detectores y monocromadores (*Figura 13*, dcha.). Para la obtención de espectros de luminiscencia *upconversion* se utilizó un láser de diodo de 975 nm (0.5 W) y un sistema de detección compuesto por un monocromador que permite la selección de la longitud de onda detección y un detector, un fotomultiplicador Hamamtsu R928.

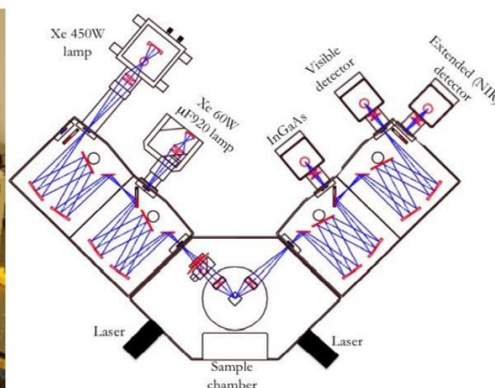
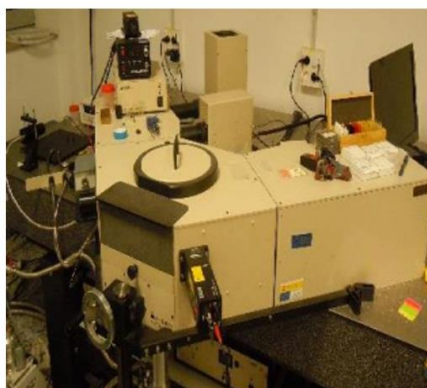


Figura 12. izq.) Fluorímetro FLS 920 de Edinburgh Instruments de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Cantabria. Dcha.) Esquema del funcionamiento del fluorímetro Edinburgh Instrument FLS 920.

Para el análisis de la emisión *upconversion* del Er^{3+} , las muestras se calcinaron a diferentes temperaturas con el fin de reducir los procesos no radiativos que compiten con la luminiscencia.

3. RESULTADOS

3.1 Síntesis de micas de alta carga

3.1.1 Caracterización estructural

3.1.1.1 Difracción de rayos X

En este apartado se presenta el estudio de las propiedades estructurales de las arcillas empleadas, tanto de la Mica-2 sintetizada por el método “*NaCl melt*”, como de la muestra comercial sintética Laponita, mediante la técnica de DRX.

Los difractogramas medidos experimentalmente recogen datos de intensidad en función del ángulo de difracción (2θ). A partir de los diagramas representados se pueden identificar las fases cristalinas presentes en las muestras según un patrón característico de difracción. De forma general, los diagramas de DRX característicos de las arcillas laminares se componen de dos tipos de reflexiones, generales (hkl) y basales (00l). Las reflexiones generales se caracterizan por ser picos asimétricos, y son reflejo de la estructura bidimensional de la arcilla laminar. Sin embargo, las reflexiones basales son picos de difracción simétricos, situados a ángulos bajos y de mayor intensidad, y dan una idea de la distancia entre los planos basales (d) y de forma indirecta sobre el grado de hidratación del catión interlaminar. Estas reflexiones se pueden ver afectadas por el tipo de catión que se encuentra en la interlámina, la humedad ambiental y por la carga laminar de la arcilla. ¹

En la *Figura 14* se muestran los difractogramas obtenidos para las muestras de Mica-2 sintetizada y laponita comercial. En el caso del diagrama de la Mica-2 existen dos fases, una primera fase predominante que se corresponde con la fase cristalina tipo mica, y una segunda fase que se corresponde con la presencia de impurezas de Mg_2SiO_4 (señalado con “*” en la *Figura 14*), un silicato de magnesio.²¹

En el caso de la arcilla de baja carga laponita, su patrón de DRX es único, y se observa cómo sus reflexiones basales y generales aparecen ensanchadas debido al tamaño de partícula de rango nanométrico. Los principales planos de difracción de las fases cristalinas identificadas para ambas arcillas aparecen indicados en la figura.

Mediante la aplicación de la *ley de Bragg* y teniendo en cuenta la reflexión basal (001) de mayor intensidad, se determina la dimensión de la interlámina (o espacio basal, d) de las dos arcillas. Los valores obtenidos se encuentran recogidos en la *Tabla 6*. Despejando la ecuación de la *Ley de Bragg*:

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} ; (\text{donde } \lambda = 1.5418 \text{ \AA})^9$$

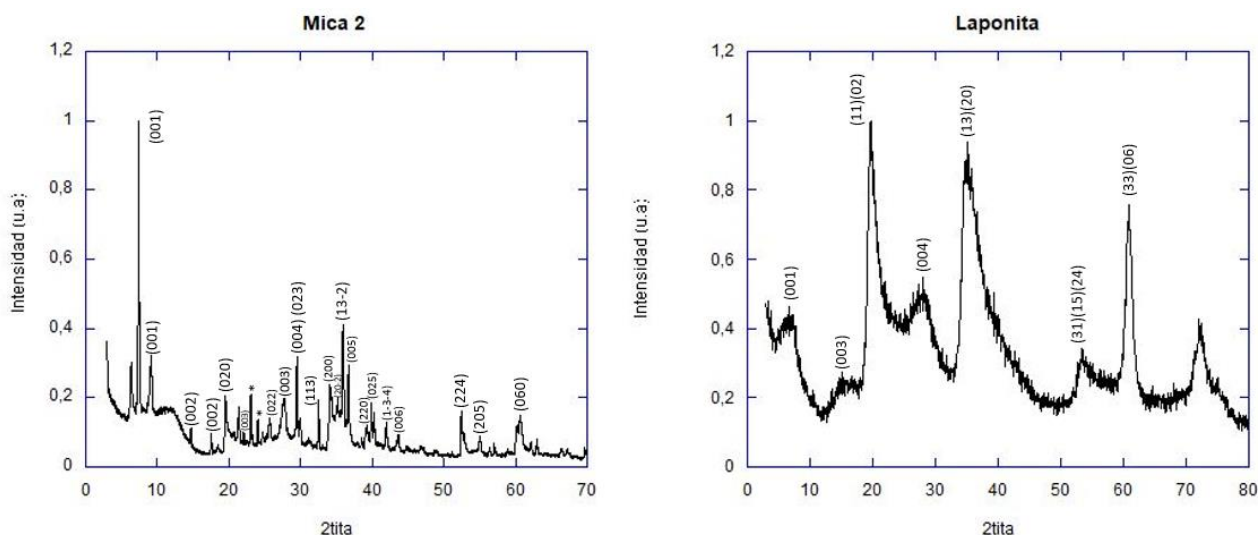


Figura 13. Difractograma de rayos X de las arcillas con Na en la interlámina.

Las dos arcillas presentan reflexiones basales (001), asociadas a iones hidratados en la interlámina de Na^+ . En el caso de la Mica-2, la reflexión con mayor intensidad (001) está situada en un valor de 2θ en torno a 7.4° , siendo el espacio basal de estos iones hidratados de 11.94 \AA . En el caso de la laponita, la reflexión con mayor intensidad (001) está situada en un valor de 2θ en torno a 7° , correspondiente a un espacio basal de los iones Na^+ hidratados de 12.63 \AA .

En la *Figura 15* se muestra una representación del espaciado interlamilar (d_i), el espaciado basal (d) y el espesor (e) de la lámina en las arcillas. Para determinar el

parámetro “ d_i ” se ha establecido una relación entre el espaciado basal (d) y el espesor de la lámina (e), que es la siguiente: $d_i = d - e$. El valor del espesor para la Mica-2 y la laponita es de 9.8\AA^{10} y 9.2\AA^{13} , respectivamente. La *Tabla 6* muestra los valores del ángulo 2θ observado experimentalmente, el espaciado basal (d), calculado a partir de la *Ley de Bragg*, y la distancia interlaminar (d_i).

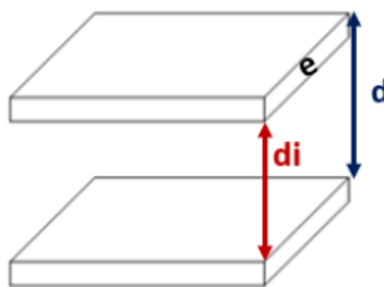


Figura 14. Representación gráfica del espaciado interlaminar (d_i), del espaciado basal (d) y del espesor de la lámina (e) de las muestras.

Tabla 6. Posiciones 2θ , espaciado basal y espacio interlaminar de las fases hidratadas de las dos arcillas.

Muestra	2θ	d (Å)	d_i (Å)
Laponita	7	12.63	$12.63 - 9.2 = 3.43$
Mica-2	7.4	11.94	$11.94 - 9.8 = 2.14$

El espaciado basal de las dos arcillas está alrededor de 12\AA . Este valor se encuentra asociado a iones monovalentes hidratados en la interlámina, compatible con la existencia de iones Na^+ hidratados en las dos muestras. En el caso de la Mica-2, la carga de la capa se equilibra con dos cationes Na^+ , hidratados e intercambiables, ubicados entre las capas del aluminosilicato, mientras que la carga interlaminar de la laponita es de 0.7 cargas por celda unidad.

A partir de los resultados obtenidos, se puede observar que un aumento de la carga laminar conlleva una disminución del espacio interlaminar. Esto se produce, debido a que las fuerzas de atracción entre los cationes interlaminares y las láminas de la arcilla son mayores cuanto mayor es la carga. Por lo tanto, el espacio que hay entre ellas (d_i) se reduce. La muestra de laponita presenta un espaciado basal mayor.

3.1.1.2 Termogravimetría y espectrometría de masas

El análisis termogravimétrico permite un estudio del entorno local del catión interlamilar cuando se le somete a un cambio de temperatura. Mediante esta técnica es posible identificar las moléculas de agua que rodean el catión y el agua superficial que se encuentra en las muestras, a partir de la pérdida de masa experimentada. También permite el seguimiento de los procesos de deshidroxilación de la estructura con la temperatura. De forma paralela se ha seguido la señal del agua mediante espectrometría de masas. La *Figura 16* (a) y b)) muestra una representación de las variaciones de masa (%) de cada una de las arcillas estudiadas, en función de la temperatura (°C). En la *Figura 16* (c) y d)) de la misma figura se representa el seguimiento de la masa 18.03 g/mol correspondiente al peso molecular del agua mediante espectrometría de masas en función de la temperatura. Los análisis de las muestras se han llevado en un rango de temperatura de 50 a 1000°C.

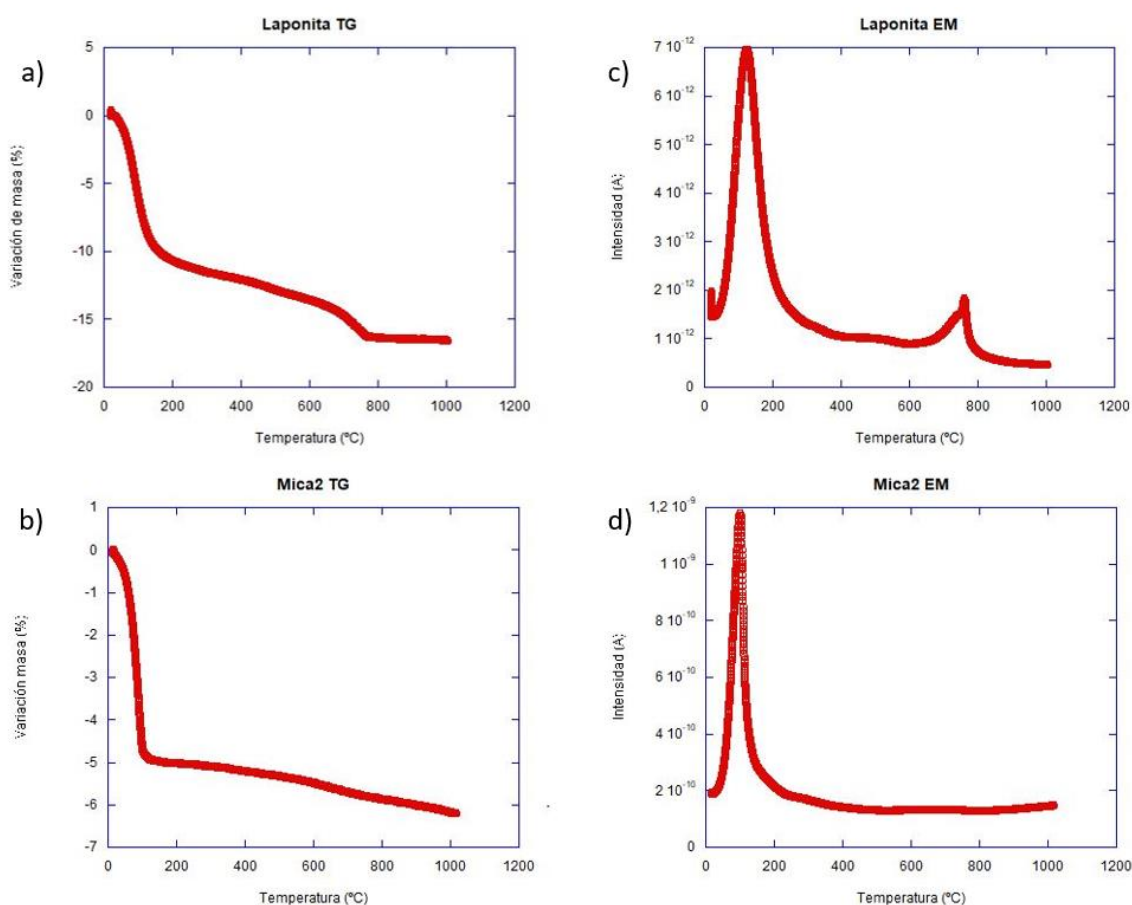


Figura 15. Análisis ATG (a) y b)) y EM (c) y d)) de las muestras.

En el caso de la laponita, se observa una pérdida de masa inicial en el intervalo de temperaturas que abarca desde los 20°C hasta los 200°C. Esta pérdida de masa se atribuye a la pérdida de agua de hidratación y de la interlámina. Posteriormente, se produce otra pérdida progresiva de masa hasta los 1000°C, correspondiente al proceso de deshidroxilación.

En el caso de la Mica-2, se observa una pérdida de masa inicial desde los 20°C hasta los 150°C. Esta variación de masa también se atribuye a la pérdida de agua de hidratación y de la interlámina. Posteriormente, también se produce una pérdida más ligera hasta los 1000°C, correspondiente al proceso de deshidroxilación.

Los fenómenos de deshidratación de las muestras con la temperatura, tanto la eliminación del agua interlaminar, como los procesos de deshidroxilación, se han analizado mediante espectrometría de masas, *Figura 16 (Columna derecha)*. En ambos casos se puede observar un aumento de la señal del agua que coincide con la pérdida de masa en el análisis ATG debido a los fenómenos de deshidratación y deshidroxilación.

En la Tabla 7 se encuentran recogidos los valores de las pérdidas de masa en porcentaje, tanto por deshidratación, como por la etapa de deshidroxilación, para los diferentes intervalos de temperatura de cada muestra. Además, se ha calculado el número de moléculas de agua adheridas al catión interlaminar. Estos datos se obtuvieron relacionando el porcentaje de pérdida de masa con los pesos moleculares de las especies para obtener la proporción de moléculas de agua por celda unidad. Por último, se relacionó el número de cationes por celda unidad con el número de moléculas de agua por celda unidad para obtener así la relación de moléculas de agua por catión interlaminar.

Las dos muestras presentan los fenómenos de deshidratación y deshidroxilación, pero en diferentes magnitudes. La laponita se trata de la arcilla con menor carga, y, por tanto, mayor cantidad de agua en la muestra, su pérdida de masa por deshidratación alcanza un valor cercano al 10.6%. Sin embargo, la Mica-2 presenta mayor carga en la

interlámina, por tanto, la cantidad de agua retenida en la muestra es menor, alcanzando un valor cercano al 5.1% en el proceso de pérdida de masa por deshidratación. La variación de masa generada por el proceso de deshidroxilación también es más leve en el caso de la Mica-2, debido a que los grupos hidroxilos se encuentran sustituidos en su mayor parte por cationes flúor. En el caso de la Mica-2, la pérdida de masa por deshidroxilación alcanza un valor de 1.1%, y en el caso de la laponita es de 5.1%.

En cuanto al número de moléculas de agua en las muestras, se ha podido observar como a medida que aumenta la carga interlaminar, el número de moléculas adheridas al catión disminuye. Esto se produce debido a que, al disminuir la carga, menor es la atracción entre las láminas de la muestra y el catión y, por tanto, mayor es el espacio interlaminar, lo que conlleva a la adsorción de un mayor número de moléculas de agua. De esta manera, la laponita posee 11.9 moléculas de agua por catión interlaminar, y la mica 1.5 moléculas de agua por catión interlaminar.

Tabla 7. Porcentaje de pérdida de masa de las muestras de partida en dos rangos de temperatura y número de moléculas de agua adheridas al catión interlaminar.

Muestra	PM (g/mol)	Carga Laminar (Q)	%Masa perdida		Molécula H ₂ O/Catión Interlaminar
			0-200°C	200- 1000°C	
Laponita	764.56	0.7	10.6	5.8	11.9
Mica 2	810.32	2	5.1	1.1	1.5

A partir de los datos obtenidos se puede comprobar que existe una relación directa entre el grado de hidratación de la interlámina y la carga de la arcilla para un mismo catión. Las arcillas de menor carga, tipo esmectita, en este caso la laponita presenta un mayor grado de hidratación que aquellas de mayor carga laminar, como la Mica-2. Además, la laponita presenta un tamaño nanométrico que le confiere una superficie específica mayor, y, por tanto, la capacidad de adsorber más cantidad de agua es mayor, ya que está puede haber sido adsorbida en la superficie de las láminas, además de en el espacio interlaminar. La diferencia clave entre las micas naturales y las micas sintéticas, como la Mica-2, es que las naturales no presentan agua asociada al catión interlaminar, y, por ello, no poseen la capacidad de intercambio.

3.2 Intercambio de cationes interlaminares

En esta sección se presentan los resultados obtenidos en la caracterización estructural y el análisis de las propiedades ópticas de ambas arcillas, tras haberlas intercambiado con el ion lantánido trivalente erbio (Er^{3+}).

3.2.1 Caracterización estructural

3.2.1.1 Difracción de rayos X

En la Figura 16 se encuentran representados los difractogramas de rayos X tanto de las muestras originales de las dos arcillas, como de las muestras una vez han sido intercambiadas con Er^{3+} . Para las dos arcillas se han representado dos gráficas; una compara los difractogramas de rayos X de cada una de las muestras con Na^+ en la interlámina y una vez tratadas con Er^{3+} , y la otra, compara las muestras representando únicamente el intervalo 2θ que abarca desde 2.5° hasta 13° para el estudio de la reflexión basal (001) y de la distancia interlaminar.

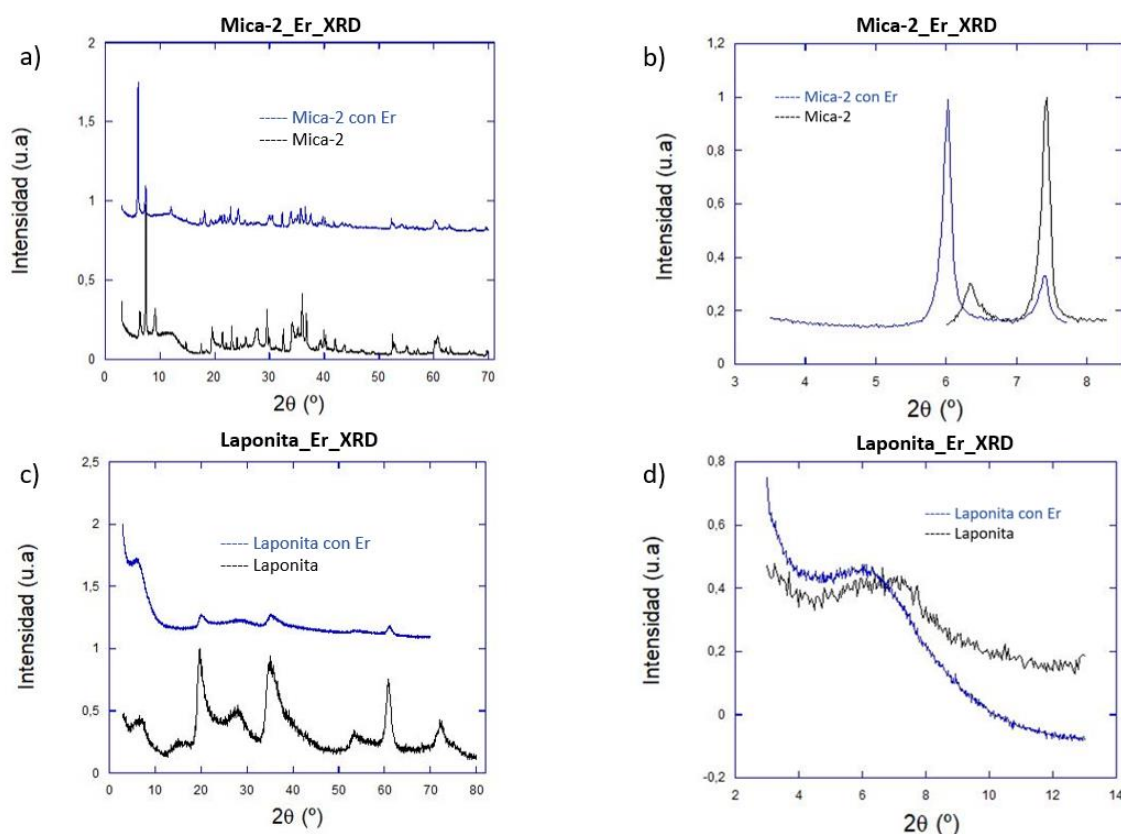


Figura 16. Difractogramas de Rayos X de las muestras originales y funcionalizadas con Er. a) y b) Mica-2, c) y d) Laponita.

Para ambas arcillas se observa que tras ser funcionalizadas con Er sus correspondientes planos basales aparecen a valores de 2θ menores. Este desplazamiento del plano basal (001) en el difractograma indica un aumento del espacio basal (d), debido al intercambio catiónico del Er^{3+} por los iones Na^+ presentes en la interlámina. En el caso de la Mica-2, la posición 2θ con un valor de 7.4° está asociada a cationes monovalentes con una monocapa de agua, y el desplazamiento que se produce hasta un valor de 2θ igual a 5.91° se asocia a cationes trivalentes hidratados, el espacio basal de esta última posición es 14.95\AA . Y en el caso de la Laponita, la posición 2θ con un valor de 7° está asociada a cationes monovalentes con una monocapa de agua, y el desplazamiento que se produce hasta un valor de 2θ igual a 6° se asocia a cationes trivalentes hidratados, el espacio basal de esta última posición es 14.73\AA . Aplicando la *Ley de Bragg* se han calculado los nuevos valores del espacio basal, estos valores se encuentran recogidos en la Tabla 8.

Tabla 8. Valores de 2θ , del espacio basal (d) y del espacio interlaminar (d_i) de las muestras funcionalizadas con erbio.

Muestra	2θ	$d (\text{\AA})$	$d_i (\text{\AA})$
Laponita	6	14.73	$14.73 - 9.2 = 5.53$
Mica-2	5.91	14.95	$14.95 - 9.8 = 5.15$

Como se puede observar las dos muestras funcionalizadas presentan valores menores de 2θ en los planos basales (001), y por ello, mayor espacio basal y mayor espacio interlaminar. Esto se debe a que el catión Er^{3+} trivalente presenta una mayor hidratación, gracias a su carga, lo que conlleva a una expansión del espacio en la interlámina por el agua que contiene a su alrededor.

Tras la funcionalización de las muestras, se puede observar que se mantiene la relación entre la carga y el espaciado basal. La arcilla con menor carga, Laponita, presenta un espaciado basal mayor. Sin embargo, la Mica-2 presenta un espaciado basal menor, esto se debe a que un aumento de la carga conlleva a un aumento de las fuerzas de atracción entre las láminas, lo que impide que se produzca una mayor expansión en la interlámina.

3.2.1.2 Termogravimetría y espectrometría de masas

En este apartado se estudia cómo se ha visto afectado el entorno local del catión interlaminar tras ser funcionalizado. Se han seguido los procesos de deshidratación y deshidroxilación de las muestras mediante el análisis termogravimétrico junto con un análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC). De la misma manera, mediante espectrometría de masas se han medido las variaciones en la señal del agua, 18 g/mol. A partir de esta última información se ha podido calcular el número de moléculas de agua que se encuentran adheridas al catión interlaminar intercambiado. Los análisis se han llevado a cabo en un rango de temperatura de 0 a 1000°C.

En la *Figura 17 (a) y b))* se encuentran representadas las variaciones de masa (%) para cada una de las muestras en función de la temperatura (°C) y en la columna de la derecha el seguimiento de la señal del agua mediante EM, para la Mica-2 y la Laponita funcionalizadas con erbio.

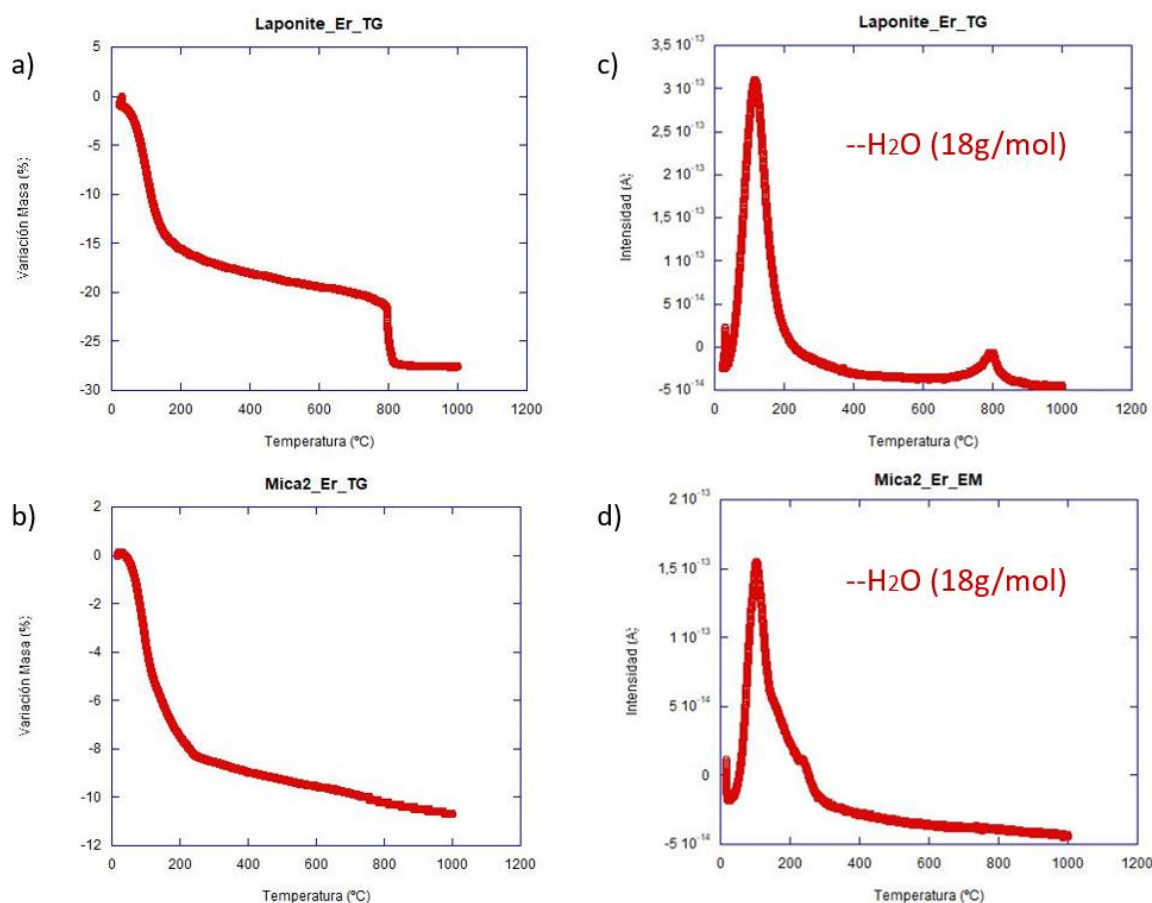


Figura 17. Análisis ATG y DCS (a) y b)) y EM (c) y d)) de las muestras.

En el caso de la Laponita, se observa dos pérdidas de masa. La primera de ellas se debe a la pérdida de agua de hidratación de la superficie del sólido y de la interlámina, se encuentra en un intervalo entre 20 y 200°C. La segunda pérdida de masa, situada entre 200 y 1000°C, se encuentra asociada a los procesos de deshidroxilación.

En el caso de la Mica-2, se observa una pérdida de masa inicial desde los 20°C hasta los 200°C. Esta variación de masa también se atribuye a la pérdida de agua de hidratación y de la interlámina. Posteriormente, también se produce una pérdida más ligera hasta los 1000°C, correspondiente al proceso de deshidroxilación.

Los fenómenos de deshidratación de las muestras con la temperatura, tanto la eliminación del agua interlaminar, como los procesos de deshidroxilación, se han analizado mediante espectrometría de masas, *Figura 17 (c) y d)*). En ambos casos se puede observar un aumento de la señal del agua que coincide con la pérdida de masa en el análisis ATG debido a los fenómenos de deshidratación y deshidroxilación.

En la Tabla 9 se encuentran recogidos los valores de las pérdidas de masa en porcentaje, tanto por deshidratación, como por la etapa de deshidroxilación, para los diferentes intervalos de temperatura de cada muestra. Además, se calculó el número de moléculas de agua adheridas al catión interlaminar. Y, por último, se relacionó el número de cationes por celda unidad con el número de moléculas de agua por celda unidad para obtener así la relación de moléculas de agua por catión interlaminar.

Las dos muestras presentan los fenómenos de deshidratación y deshidroxilación, pero en diferentes magnitudes. La laponita se trata de la arcilla con menor carga, y, por tanto, mayor cantidad de agua en la muestra, su pérdida de masa por deshidratación alcanza un valor cercano al 15.8%. Sin embargo, la Mica-2 presenta mayor carga en la interlámina, por tanto, la cantidad de agua retenida en la muestra es menor, alcanzando un valor cercano al 7.5% en el proceso de pérdida de masa por deshidratación. La variación de masa generada por el proceso de deshidroxilación también es más leve en

Figura 17. Análisis ATG y DCS (a) y b)) y EM (c) y d)) de las muestras.

el caso de la Mica-2, debido a que los grupos hidroxilos se encuentran sustituidos en su mayor parte por cationes flúor. En el caso de la Mica-2 la pérdida de masa por deshidroxilación alcanza un valor de 3.2%, y en el caso de la laponita es de 11.5%.

En cuanto al número de moléculas de agua en las muestras, se ha podido observar como a medida que aumenta la carga interlaminar, el número de moléculas adheridas al catión disminuye. Esto se produce debido a que, al disminuir la carga, menor es la atracción entre las láminas de la muestra y el catión y, por tanto, mayor es el espacio interlaminar, lo que conlleva a la adsorción de un mayor número de moléculas de agua. De esta manera, la laponita tiene 23.5 moléculas de agua por catión interlaminar, y la Mica-2 tiene 2.9 moléculas de agua por catión interlaminar.

Tabla 9. Porcentaje de pérdida de masa de las muestras funcionalizadas en dos rangos de temperatura y número de moléculas de agua adheridas al catión interlaminar.

Muestra	PM (g/mol)	Carga Laminar (Q)	%Masa perdida		Molécula H ₂ O/Catión Interlaminar
			0-200°C	200- 1000°C	
Laponita_Er	787.44	0.7	15.8	11.5	23.5
Mica-2_Er	876.4	2	7.5	3.2	2.9

A partir de los datos obtenidos se puede comprobar que existe una relación directa entre el grado de hidratación de la interlámina y la carga de la arcilla para un mismo catión. Las arcillas de menor carga, tipo esmectita, en este caso la laponita presenta un mayor grado de hidratación que aquellas de mayor carga laminar, como la Mica-2. Además, la laponita presenta un tamaño nanométrico que le confiere una superficie específica mayor, y, por tanto, la capacidad de adsorber más cantidad de agua es mayor, ya que está puede haber sido adsorbida en la superficie de las láminas, además de en el espacio interlaminar. La diferencia clave entre las micas naturales y las micas sintetizadas, como la Mica-2, es que las naturales no presentan agua asociada al catión interlaminar, y, por ello, no poseen la capacidad de intercambio.

3.2.2 Análisis de propiedades ópticas

En este trabajo se han funcionalizado dos arcillas, Mica-2 y laponita, con el ion erbio trivalente, Er³⁺, ya que éste presenta propiedades ópticas interesantes, al poseer un espectro de absorción y emisión característico en el rango infrarrojo, visible, y

ultravioleta. En concreto, en el diagrama de Dieke (*Figura 6*) se puede observar que presenta transiciones energéticas desde 1500 nm (6000cm^{-1}). Esto tiene numerosas aplicaciones en el campo de la biomedicina, ya que, como se ha mencionado previamente, permite el desarrollo de nuevos nanomateriales para bio-imagen basados en procesos de upconversion.

3.2.2.1 Absorbancia/Reflectancia

En la *Figura 18* se muestran los espectros de reflectancia, equivalentes a espectros de absorción para muestras en polvo, obtenidos para las dos arcillas funcionalizadas con erbio. A partir de esta técnica se puede llegar a conocer si el erbio se ha intercambiado correctamente y si se encuentra presente en cada una de las muestras. Sin embargo, con los resultados obtenidos no se puede conocer si se encuentra en la superficie de la arcilla o en la interlámina. Las medidas de absorción se realizaron a temperatura ambiente y con una longitud de onda con un rango de 350 a 1800nm, por lo tanto, se midió tanto en el rango infrarrojo como en el rango visible.

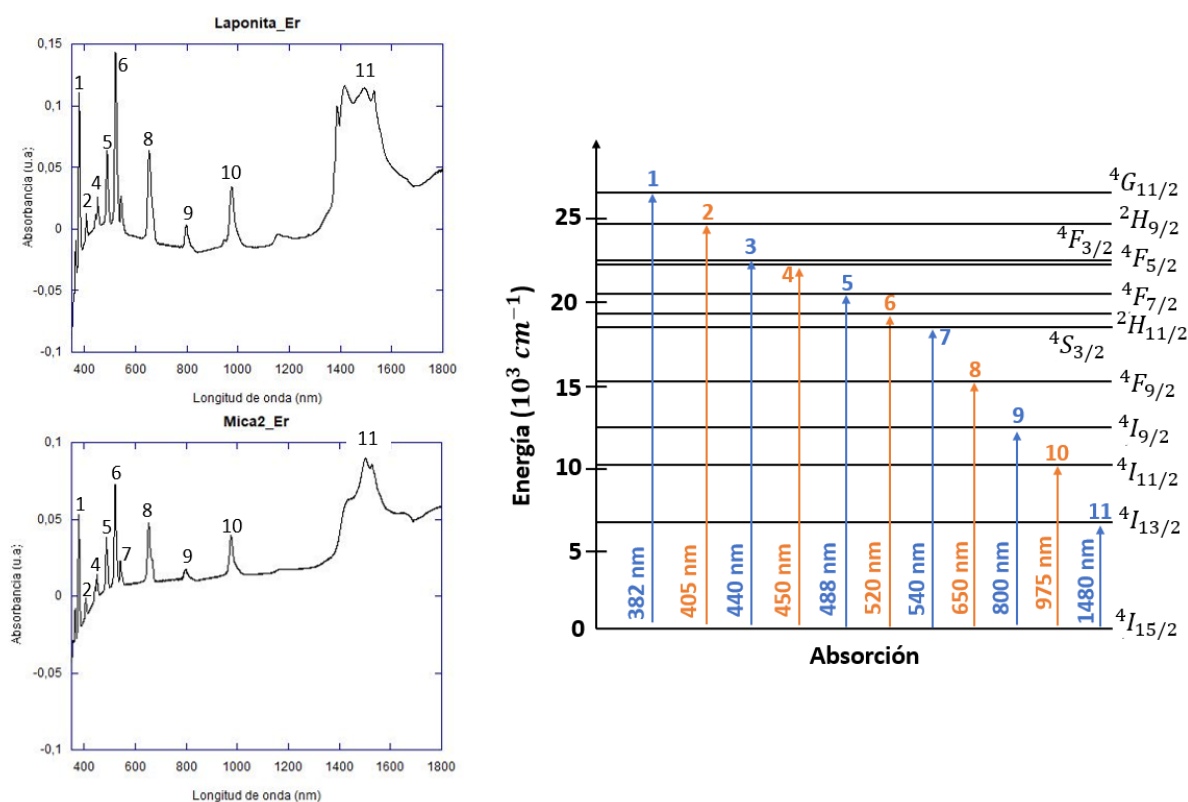


Figura 18. Espectros de reflectancia de las muestras de Laponita y Mica-2 funcionalizadas con erbio (Er^{3+}).

En la *Figura 18* se pueden observar varias bandas asociadas a las transiciones f-f desde el estado fundamental ($4I_{15/2}$) a los distintos estados excitados correspondientes al ion

erbio trivalente (Er^{3+}). En concreto, los picos de absorción que se observan en las dos muestras funcionalizadas se resumen en la *Tabla 10*. Estos dos espectros de absorción son una evidencia clara de la presencia de erbio en la interlámina de las dos arcillas.

Tabla 10. Longitud de onda (nm) y número de onda (cm^{-1}) correspondientes a cada transición responsable de la luminiscencia del Er^{3+} .

Longitud de onda (nm)	Número de ondas (cm^{-1})	Transición
1480	6756.8	$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$
975	10256.4	$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$
800	12500	$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$
650	15384.62	$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$
540	18518.5	$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{S}_{3/2}$
520	19230.8	$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^2\text{H}_{11/2}$
488	20491.8	$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{F}_{7/2}$
450	22222.2	$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{F}_{5/2}$
405	24691.4	$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^2\text{H}_{9/2}$
382	26178	$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{G}_{11/2}$

3.2.2.2 Luminiscencia y excitación

Los materiales luminiscentes con la capacidad de emitir luz, son empleados en diferentes tipos de aplicaciones, desde la biomedicina hasta la producción de energía. Su uso más destacado se encuentra dentro de las imágenes biomédicas. El desarrollo de materiales Upconversion ha generado mucho interés, ya que permite ver la luz emitida por los materiales a pesar de que parte de su luz visible sea absorbida por los tejidos.

A través de un espectrómetro de fluorescencia FLS-920 se midieron los espectros de luminiscencia y excitación en la región ultravioleta-visible de las arcillas funcionalizadas con erbio. Las muestras con erbio fueron excitadas en el infrarrojo, desde el estado fundamental al estado excitado $^4\text{I}_{11/2}$, con una longitud de onda de 975nm, y, posteriormente, se realizó una medición de la emisión de luz en el rango visible, desde los diferentes estados excitados hasta el estado fundamental ($^4\text{I}_{15/2}$).

Inicialmente, se midieron los espectros de luminiscencia de las muestras de Mica-2 y laponita funcionalizadas con erbio a temperatura ambiente. Sin embargo, no se observó emisión de luz por parte del ion lantánido erbio (Er^{3+}) en ninguna de las dos muestras. Este comportamiento se puede atribuir a que existen procesos no radiativos en las muestras, que compiten con los procesos upconversion y no permiten la emisión de luz. Esto se debe a la presencia de moléculas de agua de coordinación alrededor del ion erbio, provocando la desexcitación no radiativa a través del acoplamiento con modos de vibración de alta energía.

Por esta razón y de acuerdo con los resultados de TG, las muestras fueron calcinadas a una temperatura de 400°C para eliminar las moléculas de agua presentes en la interlámina de las arcillas. Tras el proceso de calcinación, se introdujeron las arcillas en un capilar de vidrio sellado y se volvieron a medir los espectros de emisión de las dos muestras dopadas con erbio.

En el caso de la arcilla laponita, no se observó luminiscencia. Las causas que han provocado que no se produzca emisión de luz en este tipo de arcillas son, además de la presencia de moléculas de agua en la interlámina, la presencia de un número mayor de radicales hidroxilos, que generan procesos no radiativos, como la desexcitación, que compiten con la luminiscencia Upconversion.

Por el contrario, en la *Figura 19* se encuentra representado el espectro de emisión upconversion de la Mica-2 funcionalizada con erbio. En esta figura se muestra la intensidad emitida en el rango visible en función de la longitud de onda, tras excitación en el infrarrojo.

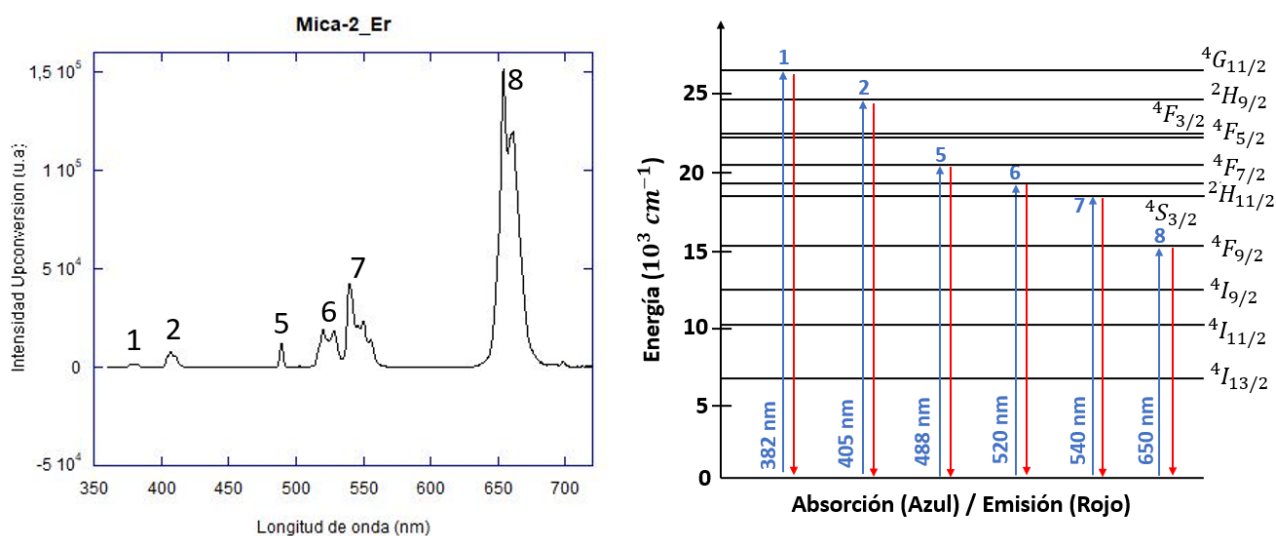


Figura 19. Espectro de emisión upconversion de la Mica-2 funcionalizada con erbio calcinada a 400°C excitando a 975 nm.

En el caso de la Mica-2, se observaron distintos picos de emisión. En primer lugar, se observó un pico centrado en torno a una longitud de onda de 382nm, característico de la emisión $^4G_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ del erbio. Alrededor de una longitud de onda de 405nm, se produjo una emisión de luz característica del salto de $^2H_{9/2}$ a $^4I_{15/2}$. En torno a una longitud de onda de 488nm, se produjo una emisión de luz característica del salto de $^4F_{7/2}$ a $^4I_{15/2}$. Después, en torno a una longitud de onda de 520nm, se produjo una emisión de luz característica del salto de $^2H_{11/2}$ a $^4I_{15/2}$. Al rededor de una longitud de onda de 540nm, se produjo una emisión de luz característica del salto de $^4S_{3/2}$ a $^4I_{15/2}$. Y, por último, en torno a una longitud de onda de 650nm, se produjo una emisión de luz característica del salto de $^4F_{9/2}$ a $^4I_{15/2}$. Por tanto, en la Mica-2 funcionalizada con erbio, se observó una emisión roja de alta intensidad en torno a una longitud de onda de 650nm y una emisión verde de menor intensidad alrededor de 488 y 540nm. Los resultados mostrados en el espectro de emisión, corroboró que la Mica-2, intercambiada con erbio, puede tener aplicación en tecnologías de imagen.

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha llevado a cabo el estudio de las propiedades ópticas de la estructura laminar de dos arcillas, laponita y Mica-2, intercambiadas con el ion lantánido erbio (Er^{3+}). De los resultados obtenidos en la síntesis y caracterización de las muestras se destacan las siguientes conclusiones:

1. Se ha sintetizado la mica de alta carga, Mica-2, través del método “*NaCl melt*” descrito por M.Park y col.
2. Se ha llevado a cabo el intercambio de los cationes interlaminares (Na^+) de la laponita y de la Mica-2 por el ion lantánido erbio de manera óptima.
3. Se ha caracterizado las arcillas de partida, con cationes Na^+ en la interlámina, y de las arcillas funcionalizadas. Se observó la relación entre la carga laminar con la distancia interlaminar, un aumento de la carga supone una mayor atracción entre el catión y las láminas, y, por tanto, una menor distancia interlaminar. Además, también se analizó el grado de hidratación de las arcillas de partida. Se observó una clara dependencia de la carga laminar en el grado de hidratación de la arcilla, siendo menor en la Mica-2 que en la laponita.
4. Se ha llevado a cabo un análisis espectroscópico de las arcillas funcionalizadas a través de diferentes técnicas de caracterización. Y se observó que, la Mica-2 funcionalizadas con erbio era capaz de emitir luminiscencia upconversion tras su calcinación. Gracias a estas características, la Mica-2 se trata de una matriz ideal para ser explorada como alternativa en aplicaciones biomédicas como la administración de fármacos o de formación de imágenes y diagnóstico.

5. BIBLIOGRAFÍA

1. BINNEMANS K. Lanthanide-based luminescent hybrid materials. *Chem Rev.* 2009;109(9):4283-4374.
2. CHEN W, LI M, HUIBO W, ZHIWEI L, ZUQIANG B, CHUNHUI H. Advances in luminescent lanthanide complexes and applications. *Sci China Technol Sci.* 2018;61(9):1265-1285.
3. JIA L, ZHOU T, XU J, ET AL. Visible light-induced lanthanide polymer nanocomposites based on clays for bioimaging applications. *J Mater Sci.* 2016;51(3):1324-1332.
4. BAO G. Lanthanide complexes for drug delivery and therapeutics. *J Lumin.* 2020;228(August):117622.
5. WANG Y, LI P, WANG S, LI H. Recent progress in luminescent materials based on lanthanide complexes intercalated synthetic clays. *J Rare Earths.* 2019;37(5):451-467.
6. AGUZZI C, CEREZO P, VISERAS C, CARAMELLA C. Use of clays as drug delivery systems: Possibilities and limitations. *Appl Clay Sci.* 2007;36(1-3):22-36.
7. FELBECK T, BEHNKE T, HOFFMANN K, ET AL. Nile-red-nanoclay hybrids: Red emissive optical probes for use in aqueous dispersion. *Langmuir.* 2013;29(36):11489-11497.
8. WANG S, WU Y, GUO R, ET AL. Laponite nanodisks as an efficient platform for doxorubicin delivery to cancer cells. *Langmuir.* 2013;29(16):5030-5036.
9. PERDIGÓN AC, LI D, PESQUERA C, ET AL. Synthesis of porous clay heterostructures from high charge mica-type aluminosilicates. *J Mater Chem A.* 2013;1(4):1213-1219.
10. PARK M, LEE DH, CHOI CL, KIM SS, KIM KS, CHOI J. Pure Na-4-mica : Synthesis and Characterization. 2002;(14):2582-2589.
11. MATA ORTIZ, G. 2012. *Preparación y actividad catalítica de sistemas cromo-arcilla y níquel-arcilla.* TRUJILLANO HERNANDEZ, R. (dir.). VICENTE RODRÍGUEZ, M.A.(dir.). Tesis doctoral, Universidad de Salamanca.
12. WILSON I. *Applied Clay Mineralogy. Occurrences, Processing and Application of*

- Kaolins, Bentonite, Palygorskitesepiolite, and Common Clays*. Vol 55.; 2007.
13. BYK Additives & Instruments. Laponite : performance additives. *LAPONITE Perform Addit*. https://www.byk.com/.../BYK_B-RI21_LAPONITE_EN.pdf
 14. ORTIZ MARINA, B. 2014. *Propiedades de adsorción de surfactantes catiónicos en micas de alta carga*. PERDIGÓN, A. C. (dir.). Trabajo final de máster, Universidad del País Vasco.
 15. DELAVERNHE L, PILAVTEPE M, EMMERICH K. Cation exchange capacity of natural and synthetic hectorite. *Appl Clay Sci*. 2018;151(September 2017):175-180.
 16. KHAN H, YERRAMILLI AS, D'OLIVEIRA A, ALFORD TL, BOFFITO DC, PATIENCE GS. Experimental methods in chemical engineering: X-ray diffraction spectroscopy—XRD. *Can J Chem Eng*. 2020;98(6):1255-1266.
 17. SKOOG DA, JAMES HOLLER F, NIEMAN TA. DOUGLAS A. SKOOG & F. JAMES HOLLER & TIMOTHY A. NIEMAN - Principios de análisis instrumental (5ed, McGrawHill).pdf.
 18. CONCEPTS G. Mass spectrometry 1.
 19. DILUTION I, Spectrometry M. Chapter 4 Experimental Methods and.
 20. MART R. Chapter 2 Theory of Errors.
 21. REACTIVITY H, ALBA D, CASTRO MA. Hydrothermal Reactivity of Na- n -Micas (n) 2, 3, 4). *Chemistry of Materials*. 2006;(13):2867-2872.
 22. DA SILVA AF, MOURA DS, GOUVEIA-NETO AS, ET AL. Intense red upconversion fluorescence emission in NIR-excited erbium-ytterbium doped laponite-derived phosphor. *Opt Commun*. 2011;284(19):4501-4503.